

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295294

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C09C 3/12
C01B 13/14
C01B 33/18
C01B 33/20
C01C 3/11
C01C 3/16
C04B 41/83
C08F230/08

(21)Application number : 04-101470

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 21.04.1992

(72)Inventor : KURAMOTO SHIGEFUMI
YONEDA TADAHIRO
FUKU TAISEI
UENO TSUNEMASA

(54) SURFACE-MODIFICATION OF INORGANIC MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the wettability, dispersibility or adhesivity of an inorganic material to an organic medium.
CONSTITUTION: The surface of an inorganic material is modified by bringing the material into contact with a silicon-containing polymer (P) soluble in an organic solvent, having a number-average molecular weight of 1,000-1,000,000 and having a structure containing at least one R3O group (R3 is methyl, or ethyl, etc.) and at least one Si atom per one molecule wherein the R3O group and the Si atom are bonded with each other to form an Si-O-C bond and a part or total of the Si atoms are directly or indirectly bonded to the main chain through the Si-O-C bond.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

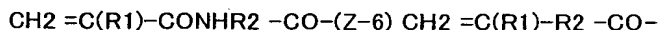
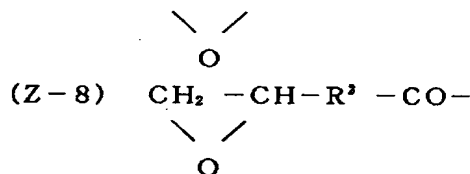
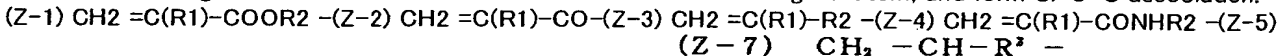
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2.*** shows the word which can not be translated.
3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Even if few per molecule, one R3 O set [R3 A hydrogen atom, Or an alkyl group with 1-20 C, a permutation alkyl group with 1-20 C, A cycloalkyl radical with 5-10 C, a permutation cycloalkyl radical with 5-20 C, An aryl group with 6-20 C, a permutation aryl group with 6-20 C, an aralkyl radical with 7-20 C, one sort of radicals chosen from a permutation aralkyl radical with 7-20 C, an acyl group with 1-20 C, and a permutation acyl group with 1-20 C — it is — R3 the case where more than one are in 1 molecule — two or more R3 It may be mutually the same or you may differ.] The surface treatment approach of the non-element material which contacts the silicon-containing polymer (P) which has at least one Si atom, has the structure which a part or all Si atoms have combined with the principal chain directly or indirectly through Si-O-C association while R3 O set and Si atom join together and forming Si-O-C association, is meltable to an organic solvent and has number average molecular weight in the range of 1,000-1,000,000 to non-element material.

[Claim 2] at least one sort chosen from the reactant organic radical (Z) shown by following general formula (Z-1) - (Z-8) while a polymer (P) has R3 O set — having — this — the surface treatment approach of non-element material according to claim 1 that Z sets combine with Si atom through O atom, and form Si-O-C association.



R1 is a hydrogen atom or a methyl group, and the organic radical of the range with 1-20 C divalent in R2 among [general formula (Z-1) - (Z-8).]

[Claim 3] Non-element material is a periodic table IIIa group and Ib-IIb. The metal raw material which consists of one or more sorts of metals chosen from a group and a VIII group; the surface treatment approach of the non-element material according to claim 1 or 2 which is at least one sort chosen from oxide, hydroxide, sulfide, carbide, nitride, sulfate, carbonate, phosphoric acid salt, and ferrocyanide; and carbon. [of one or more sorts of metals chosen from a periodic table Ia-Va group, an Ib-VIIb group, and a VIII group]

[Claim 4] The surface treatment approach of non-element material given in either to claims 1-3 whose non-element material is fillers.

[Claim 5] The surface treatment approach of the non-element material according to claim 4 which uses a silicon-containing polymer (P) at a 0.1 – 30wt% rate to a filler.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the surface treatment approach of non-element material. Furthermore, inorganic filler; or the coating with which this invention is used for a rubber molding material, a plastic molding compound, a coating, etc. in detail, Front faces, such as a non-element material Plastic solid which applies adhesives, a binder, a sealing agent, etc., are made to make it lipophilic. In order [which receives the organic medium which constitutes said rubber molding material, a plastic molding compound, a coating, adhesives, a sealing agent, etc.] to get wet, to improve ***** and to raise the adhesive property of the interface of an organic medium and non-element material It is related with the surface treatment approach of contacting a specific polymer (P) to non-element material.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in the rubber molding material, the plastic molding compound, the coating, etc., many fillers which consist of non-element material for the purpose of loading, a light weight, reinforcement, sliding nature (skid nature), conductivity, piezoelectric, magnetism, fire retardancy, coloring, concealment nature, rust-proofing nature, etc. are used. Moreover, a coating etc. is applied to the front face of the Plastic solid which consists of non-element material, and it is used for various applications. Since the front face is covered by the hydroxyl group or the water of adsorption, if these inorganic raw material is lacking in oleophilic and remains as it is, it gets wet and it has the trouble with an organic medium that the dispersibility to the inside of an organic medium and an adhesive property with an organic medium are bad.

[0003] Then, surface treatment of a filler, a substrate, etc. which consist of non-element material is carried out by the higher-fatty-acid; surface-active-agent; silane system, the titanium system, or the aluminate coupling agent, it gets wet, to improve dispersibility or an adhesive property is tried, and practical use is presented.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Reinforcement the surface treatment effectiveness of non-element material is inadequate, for example, lacking [in the adhesive property of the interface of non-element material and an organic medium] and sufficient in the above-mentioned higher fatty acid or a surfactant for rubber goods or the plastic which are obtained eventually is not obtained, or, also in the case of a coating, problems, like ZARATSUKI of a paint film and the adhesion of a paint film and a non-element material Plastic solid are bad arise.

[0005] On the other hand, although the surface treatment effectiveness remarkable in the filler containing Si, such as glass and a silica, is seen by the silane system coupling agent among the various above-mentioned coupling agents, the surface treatment effectiveness is seldom demonstrated by fillers, such as a calcium carbonate, magnesium oxide, and carbon, but the problem of being scarce is in the dispersibility in an organic medium, or an adhesive property with an organic medium. Moreover, although the surface treatment effectiveness excellent in fillers, such as a calcium carbonate and carbon, is conversely demonstrated in a titanium system or an aluminate coupling agent, the surface treatment effectiveness is not demonstrated to the filler containing Si, and there is a problem of being expensive.

[0006] This invention makes it a technical problem to offer the surface treatment approach for the organic medium of non-element material which gets wet and raises dispersibility or an adhesive property.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to improve the trouble of the above-mentioned conventional technique, it gets wet, and artificers find out that the above-mentioned technical problem is solved by contacting a specific silicon-containing polymer (P) to non-element material as a result of examining wholeheartedly the approach of raising dispersibility and an adhesive property more for the organic medium of non-element material, and came to complete this invention.

[0008] Even if there is little this invention per molecule, one R3 O set [R3 Namely, a hydrogen atom, Or an alkyl group with 1-20 C, a permutation alkyl group with 1-20 C, A cycloalkyl radical with 5-10 C, a permutation cycloalkyl radical with 5-20 C, An aryl group with 6-20 C, a permutation aryl group with 6-20 C, an aralkyl radical with 7-20 C, one sort of radicals chosen from a permutation aralkyl radical with 7-20 C, an acyl group with 1-20 C, and a permutation acyl group with 1-20 C — it is — R3 the case where more than one are in 1 molecule — two or more R3 It may be mutually the same or you may differ.] While having at least one Si atom, and R3 O set and Si atom joining together and forming Si-O-C association, it has the structure which a part or all Si atoms have combined with the principal chain directly or indirectly through Si-O-C association, and the surface treatment approach of the non-element material which contacts the silicon-containing polymer (P) which is meltable to an organic solvent and has number average molecular weight in the range of 1,000-1,000,000 to non-element material

is offered.

[0009] The silicon-containing polymer (P) used by this invention has the structure where above-mentioned Rthe3 O set combines with Si atom, and forms Si-O-C association. The polymer (P) may have the polysiloxane structure two or more Si atoms come to carry out siloxane association. A silicon-containing polymer (P) has the structure which a part or all Si atoms have combined with the principal chain directly or indirectly through Si-O-C association. this Si-O-C association should have hydrolysis nature — the R3 O set combined with Si although it comes out — comparing — the molecular weight of a principal chain — dramatically — large — three-dimensional — bulk — since it becomes high, hydrolysis nature is controlled.

[0010] The example of association between Si atom and a principal chain is the following divalent association.
 $\text{—O—COOR2 O—COO—R2 O—CONHR2 O—R2 COO—}$ [R2 is the divalent organic radical of the range with 1–20 C.]

R2 As an example, for example The alkylene group or permutation alkylene group with 1–20 C of the shape of a straight chain, and the letter of branching for example, methylene, ethylene, a propylene, a butylene, and hexylene — Octylene, dodecylene, OKUTA decylene, 2-methyl tetramethylen, a phenylene group with 6–20 C, such as 3-methyl tetramethylen, or a permutation phenylene group, $\text{—CH2 CHR1—(OCH2 CHR1) q—}$ [q=1–9, and R1 are a hydrogen atom or a methyl group.] ** — oxy-alkylene group: —CH2 CH2 with 1–20 C with which the chain in the alkylene group illustrated like was interrupted by the oxygen atom in the location of arbitration Radicals, such as [OCO(CH2)5]2— , are mentioned. R2 When more than one are in 1 molecule, it is two or more R2. It may be mutually the same or you may differ.

[0011] The principal chain of a silicon-containing polymer (P) makes carbon a subject, and elements, such as N, O, S, Si, and P, occupy [the carbon atom kept to principal chain association] 70 – 100–mol % and the remainder. When this principal chain exists in the front face of non-element material, it can get wet as the organic medium used for a rubber molding material, a plastic molding compound, a coating, etc., and the dispersibility to a ***** medium can be raised.

[0012] In order to raise the dispersibility of the filler in the organic medium used for a rubber molding material, a plastic molding compound, a coating, etc., as for a polymer (P), what has a hydrophobic group is desirable. This reason is Si–O–R3 in a polymer (P), although it is not clear. A radical is hydrolyzed, it becomes Si–OH radical of a hydrophilic property, and it is thought that this Si–OH radical and said hydrophobic group balance, and a polymer (P) works like a surfactant. as said hydrophobic group — an alkyl group with 6–20 C (for example, a hexyl group —) A heptyl radical, an octyl radical, a 2-ethylhexyl radical, a nonyl radical, a decyl group, Aryl groups with 6–20 C, such as dodecyl, a hexadecyl radical, and an octadecyl radical. The organic radical to which aralkyl radicals (for example, benzyl, a phenethyl radical, etc.) with for example, 7–20 (a phenyl group, a tolyl group, a xylyl group, etc. and C) have direct or this hydrophobic group in a principal chain has just combined with the principal chain. Although the amount of this hydrophobic group changes with classes of organic medium, it is more desirable to be an average of 1–100 per (Polymer P) 1 molecule. If many [if there are few these hydrophobic groups, the dispersibility of the filler in an organic medium may be small, and / too], depending on the class of organic medium, the compatibility of an organic medium and a polymer (P) will become small, and there is a possibility that an adhesive property may fall.

[0013] As an example of a polymer of having the above principal chains, polyester resin; cellulosic resin; fluororesin; these copolymers, resin which denaturalized in part, such as acrylic resin (meta); styrene resin; vinyl-acetate-resin; polyethylene and polypropylene, etc. are mentioned, for example. [, such as polyolefine; vinyl-chloride-resin; vinylidene-chloride-resin; polyethylene terephthalate,] A polymer (P) has the structure which Si has combined with one or more carbon atoms which constitute the principal chain of these resin through the above divalent radicals.

[0014] In order [with the organic medium used for a rubber molding material, a plastic molding compound a coating, etc.] to get wet and to raise dispersibility and an adhesive property, an organic medium and the thing of a polymer (P) to dissolve are desirable. Therefore, what it is more desirable to use the polymer (P) which has a value near the solubility parameter of the organic medium used, and has the same chemical structure as an organic medium is more desirable.

[0015] Si–OR3 in a polymer (P) the radical from which a radical serves as a bond part with non-element material — it is — a polymer (P) — non-element material — Si–OR3 joining together by the radical — the inside of organic media, such as a rubber molding material, a plastic molding compound, and a coating, — it gets wet and dispersibility, an adhesive property, etc. can be improved. Since especially the polymer (P) has Si–O–C association between a principal chain and Si, the ionicity of Si atom increases compared with the case where it has Si–C association. consequently, Si–OR3 a calcium carbonate, a magnesium oxide, etc. with which effectiveness is not seen by the silane system coupling agent currently conventionally used by hydrolysis of a radical and a joint rate with non-element material becoming quick — also receiving — the inside of an organic medium — it gets wet and improvement effects, such as dispersibility and an adhesive property, are discovered notably.

[0016] Even if there are few R3 O sets per (Polymer P) 1 molecule, they are one piece, and it is desirable that they are an average of 3–100 pieces. If there is no R3 O set, a joint with the non-element material of a polymer (P) may be lost, it may get wet, dispersibility and an adhesive property may not be discovered, in the case of the filler with an organic medium which will consist of non-element material if many [conversely / too], a polymer (P) may work in flocculant, and dispersibility and an adhesive property may fall.

[0017] It is R3 here. A hydrogen atom or an alkyl group with 1–20 C, a permutation alkyl group with 1–20 C, A cycloalkyl radical with 5–10 C, a permutation cycloalkyl radical with 5–20 C, They are one sort of radicals chosen from an aryl group with 6–20 C, a permutation aryl group with 6–20 C, an aralkyl radical with 7–20 C, a permutation

aralkyl radical with 7-20 C, an acyl group with 1-20 C, and a permutation acyl group with 1-20 C. As an example of R3, for example The alkyl group of the shape of a straight chain, and the letter of branching for example, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, and the 2nd class butyl — The 3rd class butyl, hexyl, octyl, 2-ethylhexyl, nonyl, Alicyclic alkyl groups, such as DESHIRU, dodecyl, and octadecyl For example, (cyclopentyl, cyclohexyl, etc. and aryl groups) (Phenyl, tolyl, xylyl, etc. and aralkyls) radicals (for example, benzyl, phenethyl, etc.), acyl groups (for example, acetyl, pro PINIORU, the butyryl, ethoxycarbonyl, propoxy carbonyl, etc.), etc. are mentioned. [for example,] A permutation alkyl group with 1-20 C, a permutation cycloalkyl radical with 5-20 C, As a permutation aryl group with 6-20 C, a permutation aralkyl radical with 7-20 C, and a permutation acyl group with 1-20 C 1 of each hydrogen of an alkyl group with 1-20 above-mentioned C, a cycloalkyl radical with 5-10 C, an aryl group with 6-20 C, an aralkyl radical with 7-20 C, and an acyl group with 1-20 C or 2 or more, respectively for example Acyl groups, such as alkoxy group; acetyl groups, such as a methoxy group and an ethoxy radical, and a propionyl radical; the radical which it comes to permute with halogens, such as chlorine and a bromine, etc. is mentioned. R3 When more than one are in 1 molecule, it is two or more R3. It may be mutually the same or you may differ. R3 A hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl are desirable. This is based on the reason an R3 O set hydrolysis condensation rate becomes still quicker.

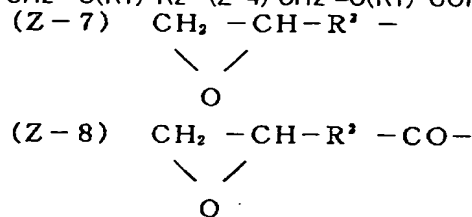
[0018] As for the number average molecular weight of the silicon-containing polymer (P) used by this invention, it is desirable that it is necessary to be within the limits of 1,000-1,000,000, and is within the limits of 2,000-200,000. When molecular weight is small, to the non-element material which does not contain Si like a silane system coupling agent, the surface treatment effectiveness is small. Conversely, when molecular weight is large, in case non-element material is made to contact, it is made to dissolve in an organic solvent, and it becomes difficult to carry out melting and to use it.

[0019] The silicon-containing polymer (P) used for this invention needs a meltable thing for an organic solvent. In case a polymer (P) is dissolved in an organic solvent, non-element material is made to contact or melting kneading of thermoplastics and the non-element material is carried out by this, a polymer (P) can be added directly, non-element material can be made to be able to contact, and surface treatment can be carried out. In the polymer (P), a polymer (P) does not have the advanced structure of cross linkage, but that it is meltable to an organic solvent shows the thermoplastic property, for example, it can investigate it with the soluble test method in the below-mentioned example. If the polymer (P) is meltable to at least one sort of independent solvents of an organic solvent or two or more sorts of partially aromatic solvents which are mentioned later, it is good.

[0020] The thing of nonresponsiveness [thing / reactant] is sufficient as such an organic solvent. As an example, aromatic hydrocarbon; methyl acetate, such as benzene, toluene, a xylene, styrene, and alpha methyl styrene, Ethyl acetate, propyl acetate, isopropyl acetate, butyl acetate, isobutyl acetate, The 2nd butyl of an acetic acid, amyl acetate, acetic-acid ethylene glycol monomethyl ether, Acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, acetic-acid ethylene glycol monobutyl ether, Acetic-acid methoxy butyl, acetic-acid diethylene glycol monoethyl ether, Methyl formate, an ethyl formate, formic-acid propyl, methyl propionate, ethyl propionate, Butyl propionate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, Ester, such as 2-ethylhexyl acrylate and glycidyl methacrylate; An acetone, A methyl ethyl ketone, methyl isobutyl ketone, methyl butyl ketone, A mesityl oxide, methyl isoamyl ketone, methyl amyl ketone, Ketones, such as ethyl butyl ketone, a cyclohexanone, octanone 3, and diisobutyl ketone; A tetrahydrofuran, Ether, such as dioxane and G n-butyl ether; A methanol, Ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, Isobutanol, a sec-butanol, t-butanol, methyl isobutyl carbinol, A cyclohexanol, benzyl alcohol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, Methoxybutanol, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Alcohols, such as the diethylene-glycol monobutyl ether; A methylene chloride, Aliphatic hydrocarbon, such as halogenated hydrocarbon [, such as trichloroethylene, chloroform, tetrachloroethylene, a carbon tetrachloride and dichlorobenzene,]; and n-hexane, a cyclohexane, a methylcyclohexane, and ethylcyclohexane, is mentioned.

[0021] What has the structure where at least one sort of a univalent reactant organic radical (Z) expressed with following general formula (Z-1) - (Z-8) has combined with Si atom, namely, has become Z-O-Si through Si-O-C association is desirable while the silicon-containing polymer (P) used by this invention has the R3 O set as mentioned above. Since the polymer (P) which has the reactant organic radical Z such can form chemical association between organic media, it raises more the adhesive property of an organic medium and non-element material compared with what does not have Radical Z. Association with non-element material and chemical association with an organic medium can be made to generate that it is simultaneous or independently at this time. the polymer (P) from the point of making more effective the adhesive property of an organic medium and non-element material by chemical association with an organic medium — Radical Z — per molecule — an average — even if few, it is desirable to have one piece.

(Z-1) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{COOR}_2$ (Z-2) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CO}-(\text{Z}-3)$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{R}_2$ (Z-4) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONHR}_2$ (Z-5)

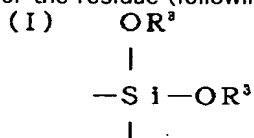


$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{CONHR}_2 - \text{CO}-(\text{Z}-6)$ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}_1)-\text{R}_2 - \text{CO}-$

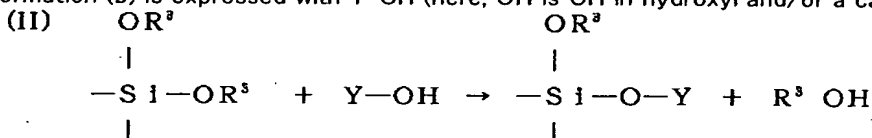
A hydrogen atom or a methyl group, and R2 of R1 are the same as that of the above mutually-independent among [general formula (Z-1) - (Z-8).]

When two or more reactant organic radicals (Z) are in 1 molecule, two or more Z may be mutually the same, or may differ.

[0022] The above-mentioned polymer (P) can roughly be divided and can be manufactured by two sorts of approaches. The 1st approach is an approach of using the exchange reaction of Si-O-C association, and the 2nd approach is the approach of carrying out copolymerization of the monomer component which has a polymerization nature partial saturation radical. The method of using exchange reaction is the approach of carrying out exchange reaction for OH content organic polymer for the main frame formation (b) to a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a). R3 O set [R3 of a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) combined with Si atom is the same as that of the above.] It is the silicon compound which *****. OH content organic polymer for the main frame formation (b) is a polymer which has the principal chain which makes carbon a subject, and contains either [at least / one or more] hydroxyl or the carboxyl groups in intramolecular. In this exchange reaction, it is made to react by either [at least] the hydroxyl which the R3 O set part or all that a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) has, and OH content organic polymer for the main frame formation (b) have, or the carboxyl groups, and R3 O set is exchanged for the residue (following Y) of (b). That is, it is a degree type about a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) (I). :



It is a degree type, when it came out, and it expresses and OH content organic polymer for the main frame formation (b) is expressed with Y-OH (here, OH is OH in hydroxyl and/or a carboxyl group.) (II). :



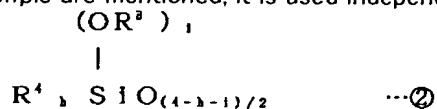
It is the reaction out of which it comes and which the target polymer (P) generates by the reaction expressed.

[0023] Although a well-known thing can be conventionally used for a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) and it is not limited especially, for example The poly alkoxy siloxane and general formula **:R⁴ p Si(OR³)_{4-p} which are obtained by carrying out esterification processing of the silicic acid or silicic acid which processes water glass with neutralization or cation exchange resin, and is obtained in alcohol further — R3 may mention above among **[type and, as for two or more R3 [all], the same may differ from at least one. R4 It is the univalent organic radical of the range with 1-20 C. p is the integer of 0-2. R4 mutually the same, when it is two pieces — or you may differ.] At least one sort chosen from the group which comes out and consists of the silane compound shown, its hydrolyzate, and its condensate is mentioned. Since especially the silane compound shown by general formula **, its hydrolyzate, and its condensate can compound or come to hand easily, they are desirable.

[0024] R4 in the above-mentioned general formula It is at least one sort of radicals chosen from the univalent organic radical of the range with 1-20 C, and C atom has combined with direct Si. R4 As an example, it is R3. What was mentioned as an example is mentioned. R4 When more than one are in 1 molecule, it is two or more R4. It may be mutually the same or you may differ. As an example of the silane compound shown by general formula ** For example, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-isopropoxysilane, Tetra-butoxysilane, methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, Ethyltrimethoxysilane, ethyltriethoxysilane, n-propyltrimethoxysilane, n-propyl triethoxysilane, i-propyltrimethoxysilane, i-propyl triethoxysilane, phenyltrimethoxysilane, phenyltriethoxysilane, Dimethoxy dimethylsilane, dimethyl diethoxysilane, a dimethoxy diphenyl silane, Alkoxysilane compounds, such as dimethoxy diethoxysilane; Tetra-acetoxysilane, Acyloxy silane compounds, such as methyltriacetoxysilane, phenyl triacetoxysilane, and diacetoxysilane; A dicyclohexyl dihydroxy silane, Silanol compounds, such as a diphenyl dihydroxy silane and an octyl trihydroxy silane, etc. can be mentioned, it is used independently or two or more sorts are used together, respectively. Especially, since exchange reaction occurs easily, an alkoxysilane compound is especially desirable.

[0025] As hydrolyzate of the silane compound shown by general formula **, a tetra-hydroxy silane, a methyl trihydroxy silane, a phenyl trihydroxy silane, etc. can be mentioned, it is used independently or two or more sorts are used together, respectively, for example. Actually, it is not isolated but is used in the form of a silane compound, its hydrolyzate, and the mixture of the condensate in many cases.

[0026] At least one sort of compounds chosen from the polysiloxane as which an average presentation is expressed in following general formula ** as a condensate of the silane compound shown by general formula **, for example are mentioned, it is used independently or two or more sorts are used together, respectively.



the inside of [type, R3, and R4 — the above — the same — h is [three or less positive number and h+i of 0 or

more, two or less number, and i] three or less positive numbers. However, R³ When more than one are in 1 molecule, it is two or more R³. It may be mutually the same, or you may differ, and it is R⁴. When more than one are in 1 molecule, it is two or more R⁴. It may be mutually the same or you may differ.]

Such a polysiloxane is manufactured by the approach of carrying out hydrolysis condensation in organic solvents, such as alcohol containing water. that time — as a catalyst — alkali; acidity or basic ion-exchange-resin; aluminum 2O₃, such as organic-acid; ammonia, such as inorganic-acid; formic acids, such as a hydrochloric acid, a nitric acid, and a sulfuric acid, an acetic acid, p-toluenesulfonic acid, and oxalic acid, and a sodium hydroxide, etc. — solid acid or a base is used, for example, the thing of number average molecular weight 200–100,000 is used. Using an insoluble solid-state-like catalyst for a system in that the clearance after a reaction is easy for especially a desirable thing especially is recommended.

[0027] The principal chain which said OH content organic polymer for main frame formation (b) has and which makes carbon a subject is a principal chain with which elements, such as N, O, Si, S, and P, occupy [a carbon atom] 70 – 100-mol % and the remainder among the atoms kept to principal chain association. Number average molecular weight of a polymer (b) is 1,000–1,000,000 preferably. Even if it performs surface treatment of non-element material using the polymer (P) which will be obtained if the number average molecular weight of a polymer (b) is less than 1,000, when the refining effectiveness may be small and is 1,000,000 excess, there is a possibility that the silicon-containing polymer (P) obtained may not dissolve in an organic solvent, or it may not fuse.

[0028] If it is a polymer containing hydroxyl and/or a carboxyl group as such a polymer (b), a well-known thing can be used conventionally, and it is not limited especially. As resin for example Acrylic resin, styrene-(meta) acrylic resin, acrylic (meta)-vinyl acetate resin, (Meta) Polyester, alkyd resin, alkyd denaturation (meta) acrylic resin, nitrocellulose resin, a polyether, acrylic (meta)-silicone resin, urethane resin, polyvinyl alcohol, etc. are mentioned, it is used independently or two or more sorts are used together, respectively.

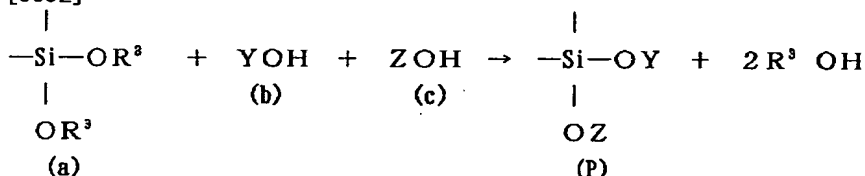
[0029] Since the polymer obtained by copolymerizing with radical polymerization nature monomers, such as acrylic ester, acrylamides, methacrylic ester, methacrylamide, allyl compounds, vinyl ether, vinyl ester, and styrene, can compound or obtain easily at least one sort of monomers chosen from acrylic-acid hydroxyalkyl, methacrylic-acid hydroxyalkyl, an acrylic acid, and a methacrylic acid especially as a polymer (b), it is desirable.

[0030] The monomers used for manufacture of a polymer (b) are carboxyl group content monomers, such as hydroxyl content monomer; acrylic acids, such as for example, hydroxyethyl acrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, and hydroxypropyl methacrylate, a methacrylic acid, a maleic acid, and a fumaric acid, etc., in addition these monomers and the comonomer which has one copolymerizable partial saturation radical are used if needed. As such a comonomer, they are at least one sort of compounds chosen from unsaturated-carboxylic-acid ester; acrylamide; methacrylamide; allyl compound; vinyl ether; vinyl ester; styrene; vinyl nitril, such as acrylic ester, methacrylic ester, crotonic-acid ester, itaconic-acid ester, maleates, and boletic acid ester, for example.

[0031] By the approach of using exchange reaction, when making a double bond radical and a reactant organic radical Z like an epoxy group exist in a polymer (P), exchange reaction of the OH content reactivity organic compound (c) is carried out to OH content organic polymer for the main frame formation (b) to a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a). In this case, exchange reaction can be performed by the following approaches.

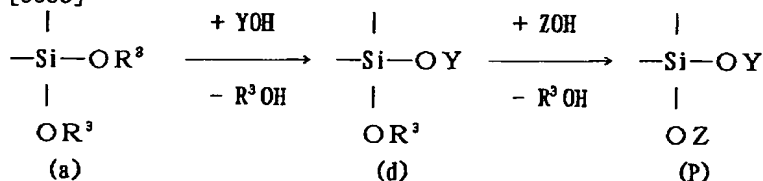
(1) A hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) and OH content organic polymer for the main frame formation (b) At the same time it makes it react by either [at least] some R³ O sets which (a) has, the hydroxyl which (b) has or the carboxyl groups and exchanges R³ O set for the residue of (b) It is made to react by either [at least] (a), the R³ O set of the part where (a) has (c), the hydroxyl that (c) has or the carboxyl groups, and R³ O set is exchanged for the residue of (c).

[0032]



(2) the silicon-containing organic polymer (d) to which it comes to carry out exchange reaction of a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) and the polymer (b) beforehand — [— this polymer (d) is a polymer (P) which does not have Radical Z as mentioned above.] OH content reactivity organic compound (c) is made to react by either [at least] some R³ O sets which (d) has, the hydroxyl which (c) has or the carboxyl groups, and R³ O set is exchanged for the residue of (c).

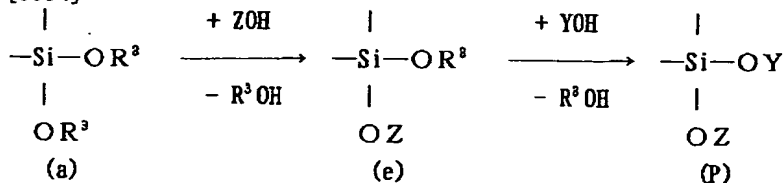
[0033]



(3) A hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) and OH content reactivity organic compound (c) The reactant

organosilicon compound (e) and polymer (b) which are made to react by either [at least] some R3 O sets which (a) has, the hydroxyl which (c) has or the carboxyl groups, and come to exchange R3 O set for the residue of (c) beforehand It is made to react by either [at least] some R3 O sets which (e) has, the hydroxyl which (b) has or the carboxyl groups, and R3 O set is exchanged for the residue of (b).

[0034]



OH content reactivity organic compound (c) is an organic compound which has at least one sort of one or more reactant radicals chosen from the partial saturation radical and epoxy group in which a polymerization is possible while having at least one more than per piece of hydroxyl and carboxyl groups. although a well-known thing can be conventionally used as such a compound (c) and it is not limited especially — for example, general formula Z-OH — [— however, Z is a radical expressed with above-mentioned general formula (Z-1) – (Z-8).] the compound (for example, 2-hydroxyethyl methacrylate —) come out of and shown 3-hydroxypropyl methacrylate, 2-hydroxypropyl methacrylate, 4-hydroxy butyl methacrylate, 2-hydroxy ethoxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 4-hydroxy butyl acrylate, Allyl alcohol, ethylene glycol monoallyl ether, 2-hydroxyethyl methacrylamide, 2-hydroxyethyl acrylamide, a methacrylic acid, an acrylic acid, At least one chosen from 1-carboxymethyl methacrylamide, vinyl acetic-acid, glycidol, ethylene glycol monoglycidyl ether, glycidic acid, 3, and 4-epoxy butanoic acid etc. is illustrated. The compound Z which has hydroxyl in that exchange reaction occurs easily also in these compounds, i.e., a radical, of above-mentioned general formula (Z-1) – (Z-3) and (Z-7) the compound expressed is desirable.

[0035] The above exchange reaction is performed to the bottom of existence of a catalyst or nonexistence. As a catalyst, inorganic acids (for example, a hydrochloric acid, a nitric acid, a sulfuric acid, phosphoric acid, etc.), an organic acid For example, (formic acid, an acetic acid, a propionic acid, oxalic acid, p-toluenesulfonic acid), etc., An organic amine compound (for example, triethylamine, tripropylamine, etc.), an organoalkali metal compound (for example, sodium methoxide and a sodium ethoxide —) A potassium methoxide, potassium ethoxide, potassium-t-butoxide, etc., The acid or base of the shape of liquid (for example, Ga 2O3, Ti2 O3, Sb 2O3, aluminum 2O3, etc.) or a solid-state, such as zeolites, acidity or basic ion exchange resin, and a metallic oxide, can be mentioned. Using an insoluble solid-state-like catalyst for a system in that the clearance after a reaction is easy for especially a desirable thing especially is recommended.

[0036] It is also possible to react removing the alcohols or the carboxylic acids which the 0–200 degrees C of the above-mentioned exchange reaction are preferably warmed by 40–130 degrees C in a solvent and under a non-solvent, and the system of reaction does not ask how under application of pressure, ordinary pressure, and reduced pressure, and carries out a byproduction by exchange reaction. As a solvent used for the system of reaction, if a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a), a polymer (b), and a compound (c) dissolve, for example All can be used. As a typical thing Aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon; hexanes, such as toluene and a xylene, a heptane, and an octane; Chloroform, Ketones, such as ether; methyl ethyl ketones, such as halogenated hydrocarbon; tetrahydrofurans, such as a methylene chloride and a dichloroethane, dioxane, and n-butyl ether, and methyl isobutyl ketone; ester, such as ethyl acetate and butyl acetate, is used.

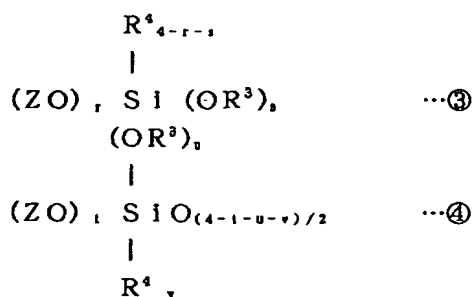
[0037] When a polymer (P) dissolves in the used organic solvent as an approach of taking out the obtained polymer (P) when a solvent is used for exchange reaction, an organic solvent can be distilled off, or a polymer (P) can add to an insoluble organic solvent, and it can take out as a solid-state, but when applying a polymer (P) to a coating etc., it is also possible to use it, dissolving in an organic solvent.

[0038] To the R3 O set 1 mol for example, in (a), a polymer (b) is used for exchange reaction so that the sum total of the number of mols of the hydroxyl in (b) and a carboxyl group may serve as a rate of 0.001–1. And it is carried out for 10 minutes to 5 hours using a compound (c) to the bottom of a non-solvent the bottom of existence of a catalyst or nonexistence, and in a solvent so that the sum total of the number of mols of the hydroxyl in (c) and a carboxyl group may serve as a rate of 0.001–1.

[0039] Since R3 O set hydrolysis and condensation of a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) will arise if water exists in the case of exchange reaction, even if it does not make it more desirable for water to exist as much as possible and makes it exist, it is desirable to press down to 1000 ppm or less. The above-mentioned copolymerization approach for making a polymer (P) is reactant organosilicon compound (R) independence or a method of carrying out copolymerization of the copolymerizable monofunctional nature monomer (B) to this.

[0040] A reactant organosilicon compound (R) has one or more pieces and Si atom for at least one sort chosen from inside although expressed with general formula (Z-1) – (Z-6) of the above-mentioned reactant organic radicals (Z). An organic radical (Z) and Si atom are the compounds which form Si-O-C association. For example It is at least one sort as which the polymerization nature organosilicon compound (K) and average presentation which are expressed with following general formula ** are expressed with following general formula **, and number average molecular weight is chosen from the polymerization nature organopolysiloxane (L) of 400–100,000. Here, polymerization nature shows that it has the partial saturation radical in which one or more radical polymerizations are possible.

[0041]



One sort chosen from the radical as which Z is expressed in above-mentioned general formula (Z-1) - (Z-6), R³, and R⁴ mention above among [type. r — for the integer of 2-4, and t, three or less positive number and u are [the integer of 1-3, and s / the integer of 1-3, and r+s / the number of the range of 0-2 and t+u+v of three or less positive number and v] three or less positive numbers. However, when two or more Z is in 1 molecule, two or more Z may be mutually the same, or at least one may differ, and it is R³. When more than one are in 1 molecule, it is two or more R³. It may be mutually the same, or you may differ, and it is R⁴. When more than one are in 1 molecule, it is two or more R⁴. It may be mutually the same or you may differ.] As a polymerization nature organosilicon compound (K), in a molecule especially Two or more polyfunctional organosilicon compounds (A) with which the same or the radical Z from which at least one may differ exists mutually, the functionality organopolysiloxane (F) with which are satisfied of $0.5 \leq (M/N) \times t \leq 10$ — [— here, M is three or less positive number which sets the number average molecular weight of functionality organopolysiloxane (F), and N to the formula weight of general formula **, sets t to general formula **, and expresses the number of organic radicals (Z).] since — choosing — having — one — a sort — using it — a case — **** — (— R —) — (— B —) — the total quantity — receiving — (— A —) — 0.5 - 60 — wt — % — and — (— F —) — 0.5 - 80 — wt — % — inside — at least — one side — this — the range — containing — making — an organic solvent — inside — copolymerization — carrying out — making — things — The radical Z expressed with general formula (Z-1) - (Z-6) in the polymer (P) obtained can be made to exist.

[0042] As an example of said polymerization nature organosilicon compound (K) For example, meta-KURIROKISHI ethoxy trimethoxysilane, meta-KURIROKISHI ethoxy triethoxysilane, Meta-KURIROKISHI ethoxy triacetoxysilane, meta-KURIROKISHI propoxy trimethoxysilane, Acryloxyethoxy trimethoxysilane, acryloxy propoxy trimethoxysilane, Acryloxy TORIETOKISHI triethoxysilane, meta-chestnut ROKISHI trimethoxysilane, Meta-chestnut ROKISHI triethoxysilane, acryloxy trimethoxysilane, Acryloxy triethoxysilane, acryloxy triacetoxysilane, allyloxy trimethoxysilane, vinyl phenoxy trimethoxysilane, CH₂=CHCONHCH₂CH₂OSi(OCH₃)₃, and CH₂=CHCONHCH₂CH₂COOSi(OCH₃)₃ etc. — it can mention.

[0043] As an example of a polyfunctional organosilicon compound (A) Bis(meta-chestnut ROKISHI propoxy) dimethoxysilane, bis(methacryloxyethoxy)dimethoxysilane, Bis(meta-chestnut ROKISHI propoxy) diethoxysilane, bis(methacryloxyethoxy)diethoxysilane, Bis(methacryloxybutoxy)dimethoxysilane, bis(methacryloxydiethoxy) dimethoxysilane, Bis(methacryloxytetraethoxy)dimethoxysilane, bis(methacryloxychloropropoxy)dimethoxysilane, Tris (meta-KURIROKISHI chloro propoxy) methoxysilane, tris(methacryloxyethoxy)methoxysilane, Bis (methacryloxyethoxy)diacetoxysilane, bis(acryloxy ethoxy) dimethoxysilane, A bis(acryloxy ethoxy) JIFENOKI gardenia fruit run, tris (acryloxy ethoxy) methoxysilane, A tris (acryloxy ethoxy) phenoxy silane, bis(acryloxy propoxy) dimethoxysilane, Bis(acryloxybutoxy)dibutoxysilane, tris(acryloxydiethoxy)dodecyloxysilane, JI (meta-chestnut ROKISHI) dimethoxysilane, JI (meta-chestnut ROKISHI) diethoxysilane, Tori (meta-chestnut ROKISHI) butoxysilane, JI (acryloxy) dimethoxysilane, A JI (acryloxy) diacetoxysilane, Tori (acryloxy) butoxysilane, Bis (allyloxy)dimethoxysilane, tris(allyloxy)ethoxysilane, tris (vinyl phenoxy) butoxysilane, 2(CH₂=CHCONHCH₂CH₂OSi(OCH₃)₂), and 2(CH₂=CHCONHCH₂CH₂COO)Si(OCH₃)₂ etc. — it can mention.

[0044] As a concrete synthesis method of the above-mentioned polymerization nature organopolysiloxane (L) For example, the polysiloxane the average presentation acquired by carrying out hydrolysis condensation of at least one sort of a silane compound expressed with the above-mentioned general formula ** is indicated to be by general formula **, Or the poly alkoxy siloxane obtained by carrying out esterification processing of the silicic acid or silicic acid which processes water glass with neutralization or cation exchange resin, and is obtained in alcohol further OH content reactivity (organic compound C) [Z shown by general formula Z-OH is a radical shown by above-mentioned general formula (Z-1) - (Z-6).] Namely, CH₂=C(R₁)COOR₂OH (R₁ and R₂ are the same as the above), An acrylic acid [CH₂=C(R₁)COOH:R₁ is the same as the above], (Meta) CH₂=C(R₁)R₂OH (R₁ and R₂ are the same as the above), CH₂=C(R₁)CONHR₂OH (R₁ and R₂ are the same as the above), It is obtained by carrying out exchange reaction by CH₂=C(R₁)CONHR₂COOH (R₁ and R₂ being the same as the above), CH₂=C(R₁)R₂COOH (R₁ and R₂ being the same as the above), etc.

[0045] It is the compound which has one partial saturation radical in which a polymerization is possible as a monofunctional nature monomer (B). Moreover, for example Unsaturated carboxylic acid, such as an acrylic acid and a methacrylic acid; Acrylic ester Methacrylic ester, crotonic-acid ester, and itaconic-acid ester Maleates unsaturated-carboxylic-acid ester [such as boletic acid ester,]; — acrylamide; — methacrylamide; — allyl compound; — vinyl ether; — vinyl ester; — styrene; — vinyl nitril; — the silane coupling agent (a partial saturation radical) which has radical polymerization nature They are at least one sort of compounds chosen from the silane coupling agent which it has.

[0046] reactivity — an organosilicon compound — (— R —) — a monomer — (— B —) — copolymerization —

carrying out — making — the time — (— R —) — (— B —) — a rate — (— R —) — + — (— B —) — the total quantity — receiving — (— R —) — 0.5 - 100 — wt — % — (— B —) — zero - 99.5 — wt — % — the range — it is — (— R —) — 0.5 — wt(s) — % — less than — it is — a case — **** — the inside of a polymer (P) — SiOR3 ** — there is a possibility that the polymer which has the structure to say may decrease.

[0047] it is reactant organosilicon compound (R) independent — it is — a well-known approach is taken conventionally and which approaches, such as bulk polymerization, solution polymerization, a suspension polymerization, and an emulsion polymerization, may be used for the method of carrying out the polymerization of the monomer (B) to this under existence of a radical initiator. However, when using a polyfunctional organosilicon compound (A) and functionality organopolysiloxane (F) as an organosilicon compound (R), it is desirable to take solution polymerization. By other approaches, in order to become the polymer which has the advanced structure of cross linkage and not to fuse [it is insoluble and] to an organic solvent, the surface treatment of non-element material becomes inadequate, and the effectiveness becomes is hard to be discovered.

[0048] Although a well-known thing can be used for example, conventionally as a radical polymerization initiator and it is not limited especially, they are at least one sort of compounds chosen from an azo compound, a peroxide, etc. preferably. Since calorific value will increase if it is used so much, although there is especially no definition as an amount of the above-mentioned radical polymerization initiator, controlling [of a reaction] becomes difficult, the structure of cross linkage advanced on the other hand in a little activity is generated and it becomes easy to become insoluble to an organic solvent, it is [as opposed to / preferably / the total quantity of (R)+ (B) / 0.5 - 7wtbeing % and] better to use it in 1 - 6wt% still more preferably.

[0049] Especially if an organosilicon compound (R) and a monomer (B) dissolve, it will not be limited, but as an example, ketones, ester, aromatic hydrocarbon, ether, alcohols, and halogenated hydrocarbon are mentioned, any one is used independently or the organic solvent used for solution polymerization is used with the partially aromatic solvent of two or more solvents.

[0050] Moreover, suitably, although the temperature at the time of carrying out copolymerization is selectable, it is preferably made the range of 50-150 degrees C from the ease of carrying out of control of a reaction by a polymerization method and 30-200 degrees C of radical polymerization initiators to be used. A chain transfer agent, a molecular weight modifier, a surfactant, etc. may be suitably used in the case of copolymerization. Time amount which performs a polymerization is made into 1 - 12 hours.

[0051] The oxide, the hydroxide, the sulfide, the carbide, the nitride, the sulfate, the carbonate, the phosphoric acid salt, and ferrocyanide of one or more sorts of metals preferably chosen from a periodic table Ia-Va group, an Ib-VIIb group, and a VIII group although especially the non-element material processed by the surface treatment approach of this invention be limited; they are carbon; and a periodic table IIIa group, and Ib-IIb. It is at least one sort chosen from the metal raw material which consists of one or more sorts of metallic elements chosen from a group and a VIII group As a concrete configuration of non-element material, although Plastic solids of a filler; substrate etc., such as the shape of the shape of a grain and hollow, fibrous, and a scale and tabular (the shape of or a flake), etc. are mentioned, it is not limited to these things. When these still more concrete examples are given, there is the following.

[Filler]

: A titanium dioxide, a zinc oxide, ferric oxide, chrome oxide, a cuprous oxide, (Oxide) A cupric oxide, an antimony trioxide, antimony pentoxide, a silicon dioxide, an alumina, The tin oxide, potassium titanate, magnesium oxide, cobalt blue (CoO-nAl₂O₃), Cobalt green (CoO-nZnO), titanium green (TiO₂ and CoO-NiO-ZnO), Titan yellow (TiO₂ and NiO-Sb₂O₃), iron black (Fe₃O₄), Talc [Mg₃ Si₄ O₁₀(OH)₂], a minium (Pb₃O₄), a lead suboxide, a basic lead chromate (PbCrO₄ and PbO), calcium plumbate, zinc chromate, clay, a barium ferrite, a mica, glass, etc.

[0052] : (Hydroxide) An aluminum hydroxide, a magnesium hydroxide, water silicic acid, Synthetic Ochre (alpha-FeOOH), etc.

: (Sulfide) Zinc sulfide, cadmium yellow (CdS), cadmium red [Cd (S, Se)], etc.

: (Carbide) Silicon carbide etc.
 [0053] : (Nitride) Silicon nitride etc.

: (Sulfate) A barium sulfate, a lead sulfate, strontium sulfate, etc.

: (Carbonate) A calcium carbonate, basic magnesium carbonate [4MgCO₃ and Mg(OH)₂.4H₂O], etc.

: (Phosphate) Phosphoric-acid zinc, a phosphoric-acid zinc potassium, cobalt purple [Co₃(PO₄)₂], etc.

[0054] : (Ferrocyanide) Berlin blue (Fe₃ K₃ Fe (CN)₆ 3), cyanide lead, etc.

: (Carbon) Carbon black, a graphite, etc.

: (Metal) aluminum, Zn, nickel, Cu, Fe, Ag, Au, etc.

[Substrate] A glass plate, a steel plate, an alumina plate, an aluminum nitride plate, a SiC plate, aluminum plate, a mortar plate, a cement plate, a concrete slab, a quartz plate, steel plate that carried out phosphoric-acid zinc processing.

[0055] Although the surface treatment approach of this invention is performed by the following ways, for example, it is not limited to those ways. The case where they are the case where non-element material is a filler, and a Plastic solid is made into an example, and it explains. First, when non-element material is a filler, surface treatment of non-element material is performed in either when mixing, before mixing a filler with an organic medium.

[0056] In order to perform surface treatment before mixing with an organic medium For example, a filler is immersed in the solution which comes to dissolve a polymer (P) in an organic solvent. Then, the approach of carrying out stoving; The solution which comes to dissolve in an organic solvent is sprayed on the filler stirred well. How to dry; The solution which comes to dissolve a polymer (P) or a polymer (P) in an organic solvent, distributing a filler to an organic solvent, obtaining a slurry, and stirring this slurry is added to a slurry. Then, heat approach; to dry and a filler under the elevated temperature beforehand, and this hot filler is received. How to spray the solution

which comes to dissolve a polymer (P) in an organic solvent; after adding and slurring a filler in the solution which comes to dissolve a polymer (P) in an organic solvent, approach; which adds the vehicle of a coating, is mixed and prepares a coating is adopted.

[0057] When mixing with an organic medium, in order to perform surface treatment For example, a polymer (P) is added in case melting kneading of thermoplastics and the filler is carried out. the approach; resin (for example, thermoplastics —) which performs extrusion molding, injection molding, etc. Add a polymer (P) and it is made to dissolve into the monomer before the polymerization which compounds the bridge formation object and thermosetting resin of these resin. How to perform a casting polymerization etc. after adding and slurring a filler there; add a polymer (P) to the vehicle of a coating, it is made to dissolve in it, and approach; which adds a filler there, is mixed to it and slurs to it is adopted. By these approaches, when making the time of melting kneading, and a slurry, and a polymer (P) combines with a filler front face, the surface treatment of a filler is made.

[0058] In case a polymer (P) is contacted to non-element material, it is desirable to use a polymer (P) at a 0.1 – 30wt% rate to a filler, and it is still more desirable to use at a 0.5 – 10wt% rate. When there are few rates of a polymer (P), there is a possibility that the distribution and the adhesive property to an organic medium may become [the polymer (P) combined with a filler] low since it is few, and since the polymer (P) which remains without combining with a filler front face, if many [too] exists, an adhesive property may fall to reverse.

[0059] As a solution which comes to dissolve said polymer (P) in an organic solvent, it is desirable to make concentration of a polymer (P) into less than [30wt%] for example, and considering as less than [10wt%] is more desirable. If concentration is high, the viscosity of a solution may become high and the processing effectiveness on the front face of a filler may worsen. As mentioned above, if the filler by which surface treatment was carried out is added in the case of melting kneading of thermoplastics or surface treatment of the filler is carried out at the time of melting kneading of thermoplastics, while the dispersibility over the resin of a filler will improve, the fluidity of the compound at the time of extrusion molding or injection molding increases, and a raise in restoration and workability of a filler improve. And since the adhesive property of the interface of resin and a filler improves, the reinforcement of the plastic obtained eventually or rubber goods increases. When performing melting kneading, the temperature which carries out melting kneading has the desirable temperature of under decomposition temperature thermoplastics and more than the melting point of a polymer (P). The dispersibility of the filler in thermoplastics improves and the adhesive property of the interface also improves, so that the structure of a polymer (P) is chosen, it may become as near as possible and the solubility parameter of thermoplastics and a polymer (P) is [it is / direction / desirable and] near, since melting kneading becomes difficult when the melting points of thermoplastics and a polymer (P) differ greatly (for example, 50 degrees C or more).

[0060] As mentioned above, if the filler by which surface treatment was carried out is added in the monomer before the polymerization which compounds resin (for example, the bridge formation object and thermosetting resin of thermoplastics and these resin), or surface treatment of the filler is carried out when preparing a slurry, the adhesiveness-reducing effect (decrease compared with the case where the viscosity of monomer content liquid adds the conventional surface treatment filler) of a slurry, and the dispersibility of a filler will increase, and a raise in restoration and workability of a slurry will improve. Furthermore, the reinforcement of the plastic obtained or rubber goods increases as a result of the improvement of the adhesive property of the interface of the generated resin and a filler. If the polymer (P) has the reactant radical Z, resin and a polymer (P) will be combined in a polymerization process, and an adhesive property will improve further.

[0061] As mentioned above, if the filler by which surface treatment was carried out is distributed to the vehicle of a coating, or surface treatment of the filler is carried out when preparing a coating, since **** to the dispersibility of the filler to a vehicle or the filler of a vehicle will improve, a filler stops being able to sediment in a vehicle easily and the preservation stability of a coating improves. For this reason, as for the obtained paint film, ZARATSUKI of color separation or a front face is controlled. And since the adhesive property of the interface of a vehicle and a filler increases, the reinforcement of a paint film improves.

[0062] As the above-mentioned thermoplastics, for example Amide resin, imide resin, urethane resin, Polyolefine, acrylic resin (meta), polyester, vinyl chloride resin, vinylidene chloride resin, polystyrene, ABS plastics, etc. are used. As thermosetting resin Unsaturated polyester, phenol resin, an epoxy resin, etc. are used. For example, as a vehicle of a coating For example, acrylic resin (meta), acrylic (meta)-styrene resin, alkyd resin, alkyd denaturation (meta) acrylic resin, acrylic (meta)-urethane resin, etc. are used.

[0063] Moreover, when non-element material is a Plastic solid, surface treatment of non-element material is performed by contacting the liquid and non-element material containing a polymer (P). What added the polymer (P) can be used for products, such as a coating, adhesives, a binder, and a sealing agent, as a liquid containing a polymer (P) used for the surface treatment of a Plastic solid, or the solution which comes to dissolve a polymer (P) in an organic solvent can be used as a primer. After applying the liquid containing a polymer (P) to a Plastic solid, surface treatment is made by carrying out stoving. Any, such as dipping, a roll coater, a bar coating machine, a spin coater, brush coating, and a spray, are sufficient as the method of application, and there is especially no definition. Although there is especially no limit, it is more desirable for the concentration of the polymer in this liquid (P) to be more than 0.1wt%. Since there are few amounts of the polymer (P) combined with a Plastic solid when concentration is lower than this, **** to the Plastic solid of the organic medium used for a coating, adhesives, a binder, a sealing agent, etc. may be low, and the adhesive property of these organic medium and a Plastic solid may be low.

[0064] according to these approaches, when a polymer (P) combines with a Plastic solid front face, the surface treatment of a Plastic solid carries out — having — the Plastic solid of organic media, such as a coating, adhesives, a binder, and a sealing agent, — it gets wet and the adhesive property of said organic medium and

Plastic solid improves. In case a polymer (P) and non-element material are contacted, it is Si-OR3 of a polymer (P). In order to promote hydrolysis of a radical, water may be added to an organic solvent. It is more desirable to use together and use the solvent in which water is dissolved in that case, when using the solvent which does not dissolve water. It is more desirable to add water 100 mols or less to the R3 O set 1 mol of a polymer (P), when adding water. When there are too many rates of water, there is a possibility that a polymer (P) may deposit.

[0065]

[Function] By contacting the above-mentioned specific polymer (P) to non-element material, a polymer (P) combines with non-element material, reforms the front face, and gets wet to various organic media, and dispersibility and an adhesive property are raised. When non-element material is a filler, the dispersibility in [various / in plastics, rubber, etc.] an organic medium and an adhesive property improve, and the reinforcement of the product obtained eventually increases. Moreover, in coatings, the dispersibility of a filler improves, sedimentation stability increases, neither color separation nor ZARATSUKI is also in the paint film obtained eventually, and the reinforcement of a paint film improves. On the other hand, when non-element material is a Plastic solid, it gets wet as a coating, adhesives, a binder, a sealing agent, and a Plastic solid, and an adhesive property improves.

[0066]

[Example] Although the concrete example and the example of a comparison of this invention are shown below, this invention is not limited to the following example. In addition, below, the "section" expresses the "weight section" and "wt%" is expressed "%", respectively. First, the polymer for a comparison which uses the polymer (P) used in the following example in the example of the following comparison by the examples 1-13 of the following manufacture was made by the examples 1-4 of the following comparison manufacture.

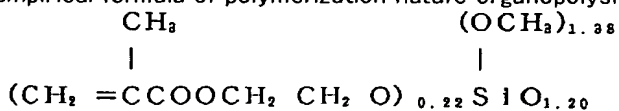
[0067] - An example of manufacture 1-agitator, dropping opening, a thermometer, a cooling pipe, and N2 Toluene 200g is put into the 1l. glass reactor equipped with the gas inlet as an organic solvent, and it is N2. Toluene was adjusted to the temperature of 110*2 degrees C, introducing gas. Subsequently, the solution which mixed methyl methacrylate 144g and lauryl methacrylate 46g as a monofunctional nature monomer (B), and mixed 2 and 2'-azobisisobutyronitril 2g for 2-meta-KURIKISHI ethoxy trimethoxysilane 10g as a radical polymerization initiator as a reactant organosilicon compound (R) was dropped over [opening / dropping] 2 hours, stirring. After after dropping continued stirring at this temperature for 1 hour, 2 and 2'-azobisisobutyronitril 0.2g was added twice every 30 minutes, it heated for further 2 hours, copolymerization was performed, and the solution which the polymer (P-1) dissolved in toluene was manufactured. The solubility to the number average molecular weight of this polymer (P-1), the an average of Z bases per molecule and the R3 O base, and an organic solvent was investigated. The analysis result was shown in a table 5.

[0068] - In the example 2 of manufacture, and the example 1 of 3-manufacture, the polymer (P-2) and (P-3) the solution which dissolved in toluene, respectively were obtained like the example 1 of manufacture except having changed the class and amount of a reactant organosilicon compound (R) and a monofunctional nature monomer (B), as shown in a table 1. The polymer (P-2) and the analysis result of (P-3) which were obtained were shown in a table 5.

[0069] - Heating (temperature of 65 degrees C) was continued for bottom 2 hours of reflux, mixing and stirring tetramethoxy silane 608g, 72g of water, strongly-acidic-cation-exchange-resin Amberlyst 15 (made in Rome & Haas Japan) 72g, and methanol 100g in 1l. 4 opening flask equipped with the example of manufacture 4-agitator, the thermometer, and the cooling pipe, and hydrolysis condensation of a tetramethoxy silane was performed.

[0070] Having removed the cooling pipe after cooling, having replaced with the distilling column, having heated at 100 degrees C again, and distilling off a methanol, hydrolysis condensation was advanced further, when the methanol stopped having distilled off, it cooled, and the poly methoxy siloxane was obtained. Again, the distilling column was removed, and it attached and replaced with the cooling pipe, and heating (temperature of 70 degrees C) was continued for bottom 1 hour of reflux, adding and stirring 2-hydroxyethyl methacrylate 104g and METOKINON 0.02g, and the methoxy group of the poly methoxy siloxane and exchange reaction of 2-hydroxyethyl methacrylate were performed. Subsequently, it replaced with the distilling column from the cooling pipe again, and the methanol generated under 100 degrees C and 200mmHg was distilled off. Filtration removed Amberlyst 15 after cooling and polymerization nature organopolysiloxane (1) was obtained.

[0071] It was 5200 when the number average molecular weight of polymerization nature organopolysiloxane (1) was measured. Moreover, in order to search for the average presentation of polymerization nature organopolysiloxane (1), it analyzed by the following approaches. The quantum of the amount of Si was carried out by elemental analysis. After it measured beforehand the residual methanol in polymerization nature organopolysiloxane (1) by GC, the amount of a methoxy group put polymerization nature organopolysiloxane (1)2g into 100g of 1 N-NaOH water solutions, carried out the quantum of the methanol in the homogeneity solution stirred for 6 hours by GC, and asked for it in the amount of the methanol which increased. This is because the methanol which increased can regard it as the hydrolyzate of a methoxy group. The amount of a 2-meta-chestnut ROKISHI ethoxy radical carried out the quantum of the 2-hydroxyethyl methacrylate in which it remains in polymerization nature organopolysiloxane (1) by GC, and asked for it from the invert ratio. From these analysis results, it is the average empirical formula of polymerization nature organopolysiloxane (1),



It came out.

[0072] Next, in the example 1 of manufacture, the solution which the polymer (P-4) dissolved in toluene similarly was obtained except having changed the monofunctional nature monomer (B) into the amount shown in a table 1, using the above-mentioned polymerization nature organopolysiloxane (1) as a reactant organosilicon compound (R). The analysis result of the obtained polymer (P-4) was shown in a table 5.

- In the example 5 of manufacture - the example 1 of 10-manufacture, the solution which - (P-10) dissolved in a polymer (P-5) and toluene like the example 1 of manufacture was obtained except the class and amount of a reactant organosilicon compound (R), a monofunctional nature monomer (B), and a radical polymerization initiator having been shown in tables 1 and 2. The obtained polymer (P-5) - (P-10) the analysis result were shown in a table 5.

[0073]

[A table 1]

製造例番号	反応性有機珪素化合物 (R) の種類および量	単官能性モノマー (B) の種類および量	ラジカル重合開始剤の種類および量
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 10\text{g}$	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アビスイソブチロニトリル 2.4g
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 10\text{g}$	メチルメタクリレート 190g	2,2'-アビスイソブチロニトリル 2.4g
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \quad 7\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \quad 2.6\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOCH}_3 \quad 0.4\text{g} \end{array} \end{array}$	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アビスイソブチロニトリル 2.4g
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{0.22}\text{SiO}_{1.78} \end{array} \quad 20\text{g}$	メチルメタクリレート 134g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アビスイソブチロニトリル 2.4g
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \quad 7\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \quad 2.6\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2 = \text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOCH}_3 \quad 0.4\text{g} \end{array} \end{array}$	グリシジルメタクリレート 10g メチルメタクリレート 180g	2,2'-アビスイソブチロニトリル 4g

[0074]

[A table 2]

製造例番号	反応性有機珪素化合物 (R) の種類および量	単官能性モノマー (B) の種類および量	ラジカル重合開始剤の種類および量
6	$\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$ 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$ 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$ Ph: フェニル基 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$ 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$ 44.8g $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ 17.2g $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOCH}_3 \end{array}$ 2.0g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g

[0075] - An example of manufacture 11-agitator, a thermometer, a cooling pipe, dropping opening, and N2 Toluene 300g is put into the 1l. glass reactor equipped with the gas inlet as an organic solvent, and it is N2. Toluene was adjusted to the temperature of 110*2 degrees C, introducing gas. Subsequently, methyl methacrylate 261g, 2-hydroxyethyl methacrylate 39g, and the solution that comes to mix 2 and 2'-azobisisobutyronitril 6g as a radical polymerization initiator were dropped over [opening / dropping] 1 hour, stirring the toluene in a reactor. After after dropping continues stirring at this temperature for 1 hour, in order to carry out the polymerization of the unreacted monomer, it considers as a radical polymerization initiator, and it is a 1 and 1'-screw (tert-butyl peroxide). - 3, 3, and 5-trimethyl cyclohexane 0.3g was added twice every other hour, it heated for further 2 hours, and the toluene solution of a hydroxyl content polymer (b-1) was obtained. It was 14000 when the number average molecular weight of polystyrene conversion of the obtained hydroxyl content polymer (b-1) was measured. Next, in order to remove a residual monomer, this toluene solution was added in n-hexane and the hydroxyl content polymer (b-1) was settled. After performing reprecipitation purification of collecting these precipitate, newly dissolving in toluene, and making it precipitate in n-hexane repeatedly until the residual monomer was no longer detected by GC analysis, the vacuum drying of the solid-state reprecipitated by n-hexane was carried out at 60 degrees C for 5 hours, and the hydroxyl content polymer (b-1) was obtained. This polymer (b-1) was a polymer which has an average of 13 hydroxyls per molecule.

[0076] Subsequently, glycidol 3.7g and toluene 30g were put into the 200ml 4 opening flask equipped with the agitator, the thermometer, and the cooling pipe as a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) as 80g of toluene solutions of a hydroxyl content polymer (b-1), and a reactant organic compound (c) as tetramethoxy silane 7.6g and an OH content organic polymer for the main frame formation (b), and it heated under 24-hour reflux. The cooling pipe and distillate opening which were connected to a distilling column and it instead of were attached after cooling, it held at this temperature until the liquid which carries out [liquid] temperature up and is distilled over 2 hours to 80 degrees C by pressure 200mmHg was exhausted, and the solution which the polymer (P-11) dissolved in toluene was manufactured. [the cooling pipe] The analysis result of the obtained polymer (P-11) was shown in a table 6.

[0077] - In composition of the hydroxyl content polymer (b-1) in the example 11 of example of manufacture 12-manufacture, the toluene solution of a hydroxyl content polymer (b-2) was obtained like the example 11 of manufacture instead of methyl methacrylate except having used 2 and 2'-azobisisobutyronitril 1.5g for stearyl methacrylate 299g and 2-hydroxyethyl methacrylate 1g as a radical polymerization initiator. The obtained hydroxyl content polymer (b-2) is number average molecular weight 150000, and had an average of four hydroxyls per molecule.

[0078] Subsequently, 80g [of toluene solutions of a hydroxyl content polymer (b-2)] and toluene 30g was put into

the 200ml 4 opening flask equipped with the agitator, the thermometer, and the cooling pipe as a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) as tetra-ethoxy silane 10g and an OH content organic polymer for the main frame formation (b), and it heated under 24-hour reflux. The solution which the polymer (P-12) dissolved in toluene like the example 11 of manufacture was obtained after cooling. Subsequently, reprecipitation purification was carried out by the acetonitrile and the polymer (P-12) was manufactured. The analysis result of the obtained polymer (P-12) was shown in a table 6.

[0079] In the 200ml 4 opening flask equipped with the example of manufacture 13-agitator, the thermometer, and the cooling pipe, as a hydrolysis nature ORGANO siloxane (a) - Tetra-butoxysilane 10g, as OH content organic polymer for the main frame formation (b) - polyester (the Toyobo Co., Ltd. make -) A trade name "Byron -200", number average molecular weight 15000-20000, a carboxyl group 0.02 - 0.06 mmol/g, Hydroxyl 0.1 - 40g of 0.15 mmol/g content, xylene 70g, Strongly-acidic-cation-exchange-resin Amberlyst 15(made in Rome & Haas Japan) 2g was put in, and it held at this temperature until the liquid (butanol) which is covered for 2 hours, carries out [liquid] temperature up, and is distilled to 120 degrees C under ordinary pressure was exhausted. Then, Amberlyst 15 was carried out the ** exception after cooling to the room temperature, and the solution which the polymer (P-13) dissolved in the xylene was manufactured. The analysis result of the obtained polymer (P-13) was shown in a table 6.

[0080]

[A table 3]

製造例番号	加水分解性オルガノシロキサン (a) の種類および量	主骨格形成用OH含有有機ポリマー (b) の種類および量	OH含有反応性有機化合物 (c) の種類および量
11	テトラメトキシシラン 7.6 g	ヒドロキシル基含有ポリマー (b-1) のトルエン溶液 80 g	グリシドール 3.7 g
12	テトラエトキシシラン 10 g	ヒドロキシル基含有ポリマー (b-2) のトルエン溶液 80 g	-----
13	テトラブトキシシラン 10 g	ポリエステル「バイロン-200」 (東洋紡績社製品) 40 g	-----

[0081] - In the example 1 of example of comparison manufacture 1-manufacture, except having used gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane (the Shin-etsu chemistry company make, trade name "KBM-503") instead of 2-meta-KURIROKISHI ethoxy trimethoxysilane, it carried out like the example 1 of manufacture, and the solution which the polymer for a comparison (P-21) dissolved in toluene was obtained. The analysis result of the obtained polymer (P-21) was shown in a table 6.

[0082] - In the example 5 of example of comparison manufacture 2-manufacture, except having used 10g (the Shin-etsu chemistry company make, trade name "KBM-503") of gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane instead of 2-meta-KURIROKISHI ethoxy trimethoxysilane, screw-(2-meta-chestnut ROKISHI ethoxy) dimethoxysilane, and tris-(2-meta-chestnut ROKISHI ethoxy) methoxysilane, it carried out like the example 5 of manufacture, and the solution which the polymer for a comparison (P-22) dissolved in toluene was obtained. The analysis result of the obtained polymer (P-22) was shown in a table 6.

[0083] - Set for the example 6 of example of comparison manufacture 3-manufacture, and it is CH₂=CHCONHCH₂CH₂OSi(CH₃)₃. Except having used gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane (the Shin-etsu chemistry company make, trade name "KBM-503") instead, it carried out like the example 6 of manufacture, and the solution which the polymer for a comparison (P-23) dissolved in toluene was obtained. The analysis result of the obtained polymer (P-23) was shown in a table 6.

[0084] - In the example 1 of example of comparison manufacture 4-manufacture, except having used the 2-meta-KURIROKISHIETOKISHI trimethyl silane instead of 2-meta-KURIROKISHI ethoxy trimethoxysilane, it carried out like the example 1 of manufacture, and the solution which the polymer for a comparison (P-24) dissolved in toluene was obtained. The analysis result of the obtained polymer (P-24) was shown in a table 6.

[0085]

[A table 4]

比較製造例番号	有機珪素化合物の種類および量	単官能性モノマー (B) の種類および量	ラジカル重合開始剤の種類および量
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$ 10g	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.4g
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$ 10g	グリシジルメタクリレート 10g メチルメタクリレート 180g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 4g
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$ 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$ 10g	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.4g

[0086] in addition — manufacture — an example — and — a comparison — manufacture — an example — obtaining — having had — a polymer — a principal chain — Si — between — Si-O-C — association — a check — number average molecular weight — one — a molecule — per — an average — organic — a radical — (— Z —) — a number — and — R — three — O — the solubility to the base and an organic solvent was analyzed by the following approach, and was evaluated. The result was shown in tables 5 and 6.

[Check of Si-O-C association] Reprecipitation purification was repeated until the unreacted raw material which chooses, carries out reprecipitation purification and remains by the gas chromatography (GC) and high-performance-chromatography (HPLC) analysis was no longer detected [poor solvents /, such as a hexane, an acetonitrile, or a methanol,] in the obtained polymer. The vacuum drying of the refined polymer was carried out at 50 degrees C for 2 hours, it applied to Fourier transform infrared spectrophotometry, H-NMR analysis, and Si-NMR analysis, and Si-O-C association was checked. O showed what has been checked.

[number average molecular weight] — the polymer which carried out reprecipitation purification by the above-mentioned approach and which carried out the vacuum drying — gel permeation chromatography (GPC) — by law, the number average molecular weight of polystyrene conversion was measured in the following conditions.

[0087] (Preparation of a sample) The tetrahydrofuran was used as a solvent, polymer 0.1g was dissolved in the 1g tetrahydrofuran, and it considered as the sample.

(Equipment) High-speed-gel-permeation-chromatography equipment HLC-8020 by TOSOH CORP. were used.

[0088] (Column) G3000H, G2000H, and GMXL by TOSOH CORP. were used.

(Standard polystyrene) The TSK standard polystyrene by TOSOH CORP. was used.

(Measuring condition) It measured by part for measurement temperature [of 40 degrees C], and flow rate/of 1ml.

The [1 Number of average organic radicals (Z) per molecule] Reprecipitation purification was carried out by the above-mentioned approach, and polymer 10g which carried out the vacuum drying was dissolved in tetrahydrofuran 50g. The quantum of extant ZOH and extant R3 O-H was carried out by GC and HPLC analysis at that time.

Subsequently, 10g of water was added, it considered as the uniform solution, and hydrolysis cut under reflux ZO radical which carried out heating (60 degrees C) for one week and which has been combined with Si atom, and the R3 O set. The quantum of ZOH and R3 O-H was carried out by GC and HPLC analysis, ZOH and R3 O-H which were cut by hydrolysis were calculated, and the quantum of the an average of Z bases (beta) per molecule and the average R3 O base (gamma) per molecule was carried out according to the following formula.

[0089] $\text{beta} = (\text{W1} / \text{Mw1}) / (\text{W2} / \text{Mn})$

[— here — W1 : — amount (g) of ZOH which cut by hydrolysis and was generated

Mw1 : Molecular weight W2 of ZOH : Amount of the polymer which carried out reprecipitation purification (g)

Mn: Number-average-molecular-weight [of the polymer which carried out reprecipitation purification]]

$\text{gamma} = (\text{W3} / \text{Mw3}) / (\text{W2} / \text{Mn})$

[— here — W3 : — amount (g) of R3 O-H which cut by hydrolysis and was generated

Mw3 : Molecular weight W2 of R3 O-H : Amount of the polymer which carried out reprecipitation purification (g)

Mn: Number-average-molecular-weight [of the polymer which carried out reprecipitation purification]]

[the solubility to an organic solvent] — polymer 1g which carried out reprecipitation purification by the above-mentioned approach — the 100g of each following organic solvent — the bottom of a room temperature — 1 hour — stirring — dissolving — Oriental filter paper incorporated company make — use the filter paper of No.2 — by the fault, residue is carried out by ejection, the vacuum drying of the residue is carried out at 50 degrees C for 2

hours, and it weighs precisely, and, in the case of less than 0.6g, is dissolving — it was rich and made. The notation in a table is as follows.

[0090] O — [— Residue is 0.6g or more (organic solvent).] Residue is less than [0.2g] O. — Residue is 0.2g or more and less than [0.4g] **. — Residue is 0.4g or more and less than [0.6g] x.

ketones: — acetone ether: — a tetrahydrofuran (THF)

aromatic hydrocarbon: — toluene ester: — ethyl acetate [0091]

[A table 5]

	ポリマ ーの番 号	数平均分子量	Si-O-C 結合の 確認	平均Z基数 /1分子 (β)	平均R ³ O基 数/1分子 (τ)	有機溶剤への溶解性			
						アセトン	テトラヒドロフラン	トルエン	酢酸エチル
1	P-1	22000	○	0	13	◎	◎	◎	◎
2	P-2	24000	○	0	14	◎	◎	◎	◎
3	P-3	25000	○	2	10	◎	◎	◎	◎
4	P-4	20000	○	8	60	◎	◎	◎	◎
5	P-5	13000	○	1	5	◎	◎	◎	◎
6	P-6	5300	○	0	24	◎	◎	◎	◎
7	P-7	4800	○	0	23	◎	◎	◎	◎
8	P-8	4900	○	0	28	◎	◎	◎	◎
9	P-9	4200	○	0	20	◎	◎	◎	◎
10	P-10	6500	○	4	25	◎	◎	◎	◎

製 造 例

[0092]

[A table 6]

	ポリマ ーの番 号	数平均分子量	Si-O-C 結合の 確認	平均Z基数 /1分子 (B)	平均R ³ O基 数/1分子 (r)	有機溶剤への溶解性			
						7セトン	テトラヒドロフラン	トルエン	酢酸エチル
11	P-11	15000	○	10	30	◎	◎	○	○
12	P-12	155000	○	0	7	×	○	○	△
13	P-13	18000	○	0	6	×	◎	×	○
1	P-21	23000	—	0	13	◎	◎	◎	◎
2	P-22	12000	—	0	5	◎	◎	◎	◎
3	P-23	5200	—	0	25	◎	◎	◎	◎
4	P-24	22000	○	0	0	◎	◎	◎	◎
製造例									
比較製造例									

[0093] In addition, "W-980" used in the example of the following comparison as a dispersant or a coupling agent is a humid big KEMI Japan dispersant (maleate of polyethylene glycol fatty acid ester), and "KBM-503" is a silane system coupling agent (gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane) by the Shin-etsu chemistry company.

[0094] - The example 1-styrene 49 section, the trimethylolpropanetrimethacrylate 27 section, Mixing and stirring the toluene solution (polymer concentration: 49.8%) 10 section of the polymer (P-1) obtained in the example 1 of manufacture as the methyl methacrylate 24 section, a dispersant, or a coupling agent When the aluminum-hydroxide (powder with a trade name "HAIJI light H-320" mean particle diameter [by Showa Denko K.K.] of 9 micrometers) 300 section was added, the adhesiveness-reducing effect was seen from immediately after addition, and the viscosity of the slurry at that time was 3.5poise. After continuing stirring then for 2 hours, it was 3poise when viscosity was measured again.

[0095] Then, alumite processing of the front face was carried out, and the slurry which could fill with the sealing material on both sides of the tetrafluoroethylene resin (trade name of Du Pont "Teflon") plate of 8mm angle to two aluminum plates which applied the release agent of a fluorine system, could add the t-butyl peroxctoate 0.2 section to the above-mentioned slurry into it, and was mixed further was poured in. It heated in the 70-degree C thermostat after degassing for 2 hours, and heated at 130 more degrees C for 4 hours. the place which measured Izod impact value (with no notch) for the obtained casting plate according to Japanese Industrial Standards (JIS) K-6911 — 3.5 kg-cm/cm² it was .

[0096] The result was shown in a table 7.

- In an example 2 - 4-examples 1, it carried out similarly except the class and amount of a dispersant or a coupling

agent having been shown in a table 7. The viscosity after stirring a slurry for 2 hours, and the Izod impact value of a casting plate were shown in a table 7 immediately after adding an aluminum hydroxide.

[0097] - In the example 1 of a comparison - 4-examples 1, it carried out similarly except the class and amount of a dispersant or a coupling agent having been shown in a table 7. The viscosity after stirring a slurry for 2 hours, and the Izod impact value of a casting plate were shown in a table 7 immediately after adding an aluminum hydroxide.

[0098]

[A table 7]

	分散剤またはカップリング剤の種類および量	スラリーの粘度 (P)		アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm ²)
		水酸化アルミニウム添加直後	2時間経過後	
実施例 1	ポリマー(P-1)のMEG溶液 (ポリマー濃度 49.8%)	3.5	3.0	3.5
実施例 2	ポリマー(P-2)のMEG溶液 (ポリマー濃度 48.5%)	6.4	5.0	3.3
実施例 3	ポリマー(P-3)のMEG溶液 (ポリマー濃度 49.0%)	3.2	1.8	4.2
実施例 4	ポリマー(P-4)のMEG溶液 (ポリマー濃度 49.2%)	2.8	2.0	4.0
比較例 1	ポリマー(P-21)のMEG溶液 (ポリマー濃度 49.5%)	水酸化アルミニウムが凝集塊となってスラリー化できなかった。		
比較例 2	ポリマー(P-24)のMEG溶液 (ポリマー濃度 49.4%)	水酸化アルミニウムが凝集塊となってスラリー化できなかった。		
比較例 3	W-980 *1	2.4	1.8	1.8
比較例 4	W-980 *1 KBM-503 *2	295	8.0	3.0

(注) * 1 : W-980 は ビッグ・ケミー・ジャパン社製の湿潤分散剤である。
* 2 : KBM-503 は 信越化学工業社製のシランカップリング剤 (γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン) である。

[0099] As a result of the dispersibility in the inside of the styrene, trimethylolpropanetrimethacrylate, and methyl methacrylate of an aluminum hydroxide improving by using a polymer (P) so that it may see to a table 7, the adhesiveness-reducing effect became remarkable, and the adhesive property of polymethylmethacrylate and an aluminum hydroxide was improved, and the reinforcement of the casting plate obtained eventually improved.

[0100] - The diamino diphenylmethane 28.5 section and the aluminum-hydroxide (powder with a mean particle diameter [by Showa Denko K.K.] "HAJI light H-320" of 9 micrometers) 75 section were kneaded for 2 hours as the polymer (P-5) 2 section obtained in the example 5 of manufacture as an example 5-epoxy resin as the ELA[by Sumitomo Chemical Co., Ltd.]-128 (bisphenol A mold general-purpose type: epoxy value of 184-194g/Eq) 100 section, a dispersant, or a coupling agent, and a curing agent. The viscosity of the slurry at that time was 15poise. Then, the tetrafluoroethylene resin (trade name of Du Pont "Teflon") plate of 4mm angle was inserted between the glass plates of two sheets which stuck the polyethylene terephthalate (PET) film, it poured in so that a bubble might not blow the above-mentioned slurry which degassing was improved into it, and it heated at 85 degrees C

after degassing for 3 hours, and heated at 150 more degrees C for 3 hours. the place which measured flexural strength for the obtained casting plate according to Japanese Industrial Standards (JIS) K-6911 — 11.7kgf/mm² it was . The result was shown in a table 8.

[0101] - It carried out similarly except having used the polymer (P-11) instead of the polymer (P-5) as a dispersant or a coupling agent in the example 6-example 5. The result was shown in a table 8.

- In the example 5 of a comparison, and 6-examples 5, it carried out similarly except the class and amount of a dispersant or a coupling agent having been shown in a table 8. The result was shown in a table 8.

[0102]

[A table 8]

	分散剤またはカップリング剤の種類および量	粘度〔P〕	曲げ強度〔 kgf/cm ² 〕
実施例 5	ポリマー(P-5)のトルエン溶液 2部 (ポリマー濃度 49.5%)	15	11.7
実施例 6	ポリマー(P-11)のトルエン溶液 2部 (ポリマー濃度 41.5%)	16	11.4
比較例 5	ポリマー(P-22)のトルエン溶液 2部 (ポリマー濃度 49.3%)	35	9.2
比較例 6	γ-グリンドキシアロピトリメキシラン 2部	40	9.9

[0103] As a result of the dispersibility in the inside of the epoxy resin of an aluminum hydroxide improving by using a polymer (P) so that it may see to a table 8, the adhesiveness-reducing effect was accepted, and the adhesive property of resin and an aluminum hydroxide increased, and the reinforcement of the casting plate obtained eventually improved.

- 0.1g (polymer concentration: 49.6%) of toluene solutions of the polymer (P-6) obtained in the example 6 of manufacture as a dispersant in example 7-1-xylene 47.5g was dissolved, 2.5g (powder of 3.1 micrometers of mean diameters by Maruo Calcium Co., Ltd. "super one SSS") of calcium carbonates was added as a filler, glass bead 10g was added further, and the shaking was carried out for 30 minutes with the paint shaker. Subsequently, 50ml isolated preparatively at a time in the test tube, and it shook again, and put under the room temperature, and sedimentation stability was investigated. The supernatant did not exist at all after 10-minute progress. The result was shown in a table 9.

[0104] The valuation basis of sedimentation stability is as follows.

O : a supernatant is less than 5ml after [of standing] 10 minutes.

**: Supernatants are 5ml or more and less than 15ml after [of standing] 10 minutes.

x: A supernatant is 15ml or more after [of standing] 10 minutes.

- In an example 7-2 - 3-examples 7, instead of the calcium carbonate, in the example 7-2, titanium oxide (powder with a mean particle diameter [by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.] "CR-90" of 0.3 micrometers) was used, Ag powder (Massey mean particle diameter in a rice field of 1-4 micrometers "AY-6010") was used in the example 7-3, it carried out similarly, and sedimentation stability was investigated. The result was shown in a table 9.

[0105] - Except the class and amount of a dispersant having been shown in a table 9 in an example 8 - 12-examples 7, it carried out similarly and sedimentation stability was investigated. The result was shown in a table 9.

- Except the class and amount of a dispersant having been shown in a table 9 in the example 7 of a comparison - 9-examples 7, it carried out similarly and sedimentation stability was investigated. The result was shown in a table 9.

[0106]

[A table 9]

	分散剤の種類および量	顔料の沈降安定性		
		炭酸カルシウム	酸化チタン	A g
実施例7	ポリマー(P-6)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.6%) 1 g	○	○	○
実施例8	ポリマー(P-7)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.5%) 1 g	○	○	△
実施例9	ポリマー(P-8)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.8%) 1 g	○	○	○
実施例10	ポリマー(P-9)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.0%) 1 g	○	○	△
実施例11	ポリマー(P-10)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 48.8%) 1 g	○	○	○
比較例7	ポリマー(P-23)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.2%) 1 g	×	×	×
比較例8	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 g	×	×	×
比較例9	フェニルトリメトキシシラン 1 g	×	×	×

[0107] By using a polymer (P), the dispersibility in the inside of the xylene of various fillers improved, and sedimentation stability increased so that it might see to a table 9.

— The polymer (P-12) 3 section was kneaded with the Brabender PURASUTO mill as the magnesium-hydroxide ("Kuisma 5", surface unsettled article, powder with a mean particle diameter of 1.0 micrometers) 50 section, a dispersant, or a coupling agent as the high-pressure-produced-polyethylene (C-215) 50 section by example 12—Sumitomo Chemical Co., Ltd., and a filler. [by the consonance chemical-industry company] In order to investigate the fluidity of this kneading object, when the melt flow index was investigated according to Japanese Industrial Standards (JIS) K6760, they were 3.5g / 10 minutes. furthermore, the place which produced the test piece according to Japanese Industrial Standards (JIS) K7113, and investigated Izod impact value (those with a notch) in order to investigate reinforcement — 12kg and cm/cm2 it was . The result was shown in a table 10.

[0108] — It carried out similarly except the class and amount of the class of a dispersant or coupling agent and an amount, and a filler having been shown in a table 10 in the example 10 of a comparison — 13-examples 12. The result is shown in a table 10. In addition, "Kuisma 5A" used in the example 11 of a comparison is the magnesium hydroxide (powder with a mean particle diameter of 0.7 micrometers) by which surface treatment was carried out with the stearin acid by the consonance chemical-industry company.

[0109]

[A table 10]

	分散剤またはカップリング剤の種類および量	フィラーの種類および量	メルトフローインデックス〔g/10分〕	アイゾット衝撃値〔kg・cm/cm ² 〕
実施例 12	ポリマー(P-12) 3部	キスマ5 *1 50部	3.5	12
比較例 10	-----	キスマ5 *1 50部	1.0	5
比較例 11	-----	キスマ5 A*2 50部	2.5	10
比較例 12	ヒドキシ基含有ポリマー(b-2) 3部	キスマ5 *1 50部	1.2	6
比較例 13	-----	-----	1.4	8

(注) *1 : キスマ5 は、協和化学工業社製の水酸化マグネシウム (表面未処理品、平均粒径 1.0 μm) である。

*2 : キスマ5 A は、協和化学工業社製の水酸化マグネシウム (表面ステアリン酸処理品、平均粒径 0.7 μm) である。

[0110] As a result of the dispersibility of the magnesium hydroxide in the inside of polyethylene improving by using a polymer (P) so that it may see to a table 10, the fluidity increased, and the adhesive property of polyethylene and a magnesium hydroxide increased, and the reinforcement of the Plastic solid acquired eventually also improved.

- The solution which dissolved 1g (polymer concentration: 38.9%) of xylene solutions of the polymer (P-13) obtained in the example 13 of manufacture in 49g of example 13-ethyl acetate was coated with the spin coater (3000rpm, 5 seconds) on the glass plate, stoving was carried out at 100 degrees C, and surface treatment of a glass plate was performed (0.2 micrometers of thickness). Subsequently, on the glass plate which carried out surface preparation, the solution which dissolved polyester (Toyobo Co., Ltd. make, trade name "Byron-200") 10g in 40g of ethyl acetate was coated with the spin coater (2000rpm, 5 seconds), stoving was carried out at 100 degrees C, and the paint film (3.0 micrometers of thickness) was formed. In order to search for the adhesion over the glass plate of this paint film, when the cross cut adhesion test was performed according to Japanese Industrial Standards (JIS) K-5450, it was 100/100.

[0111] - Except having not carried out surface treatment of the glass plate in the example of comparison 14-example 13, when the paint film of polyester was produced similarly and adhesion was investigated, it was 30/100. - an example 14-acrylic-urethane coating ("AROTAN 2060" By NIPPON SHOKUBAI -) The toluene solution (polymer concentration: 49.5%) of the polymer (P-10) obtained in the example 10 of manufacture as a dispersant or a coupling agent by 60% of resin solid content is added 4% to resin solid content. Titanium oxide (powder with a mean particle diameter [by Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.] "R-95" of 0.3 micrometers) was added 41% to resin solid content as white pigments, it mixed for 30 minutes with the glass bead with the paint shaker, and the white coating was prepared.

[0112] On the other hand, the coloring coating was similarly prepared except having used ferrous oxide ("MAPIKO yellow LLXLO by Titan Kogyo K.K.) 20% to resin solid content instead of titanium oxide as a pigment. Mix a white coating and a coloring coating by the weight ratio of 8:2, and flow coating is carried out on a tin plate. The color difference of a flow-coating side and the place rubbed with the finger when half-dry is measured (immediately after [applying the applied film] (there is no color separation since the pigment is often mixed at this time.)). Half-dry (if distribution of a pigment is bad at this time, sedimentation of one of pigments will be quick and will serve as color separation.) When the color difference at the time was measured and having been investigated about color separation, deltaL (extent of whiteness) was 0.12, is deltaE (extent of yellow) 0.10, and did not almost have color separation.

[0113] Sumi Joule N (the trimer of the hexamethylene di-isocyanate by Sumitomo Chemical Co., Ltd., 16.5% content of NCO radicals) was added in the coatings mixed similarly on the other hand 37% to resin solid content as a curing agent, and they were coated by the film applicator on the unsettled steel plate. Non-dried thickness was 76 micrometers. Subsequently, after drying under a room temperature for 10 hours, it heated at 80 more degrees C for 1 hour, and the paint film was produced. The obtained paint film did not have ZARATSUKI, and the adhesion of a paint film was 100/100, and the pencil degree of hardness was 3H.

[0114] - In the example 15 of a comparison, and 16-examples 14, it carried out similarly except the class of a dispersant or coupling agent having been shown in a table 11. The result was shown in a table 11.

[0115]

[A table 11]

	分散剤または カップリング 剤の種類	色分かれ (ΔL / ΔE)	塗膜のザ ラツキ	基板と塗膜の密 着性	塗膜の鉛筆硬度
実施例 14	ポリマー(P-10)の トルエン溶液 (ポリマー濃度 49.5%)	0.12 / 0.10	なし	100 / 100	3H
比較例 15	ポリマー(P-23)の トルエン溶液 (ポリマー濃度 49.2%)	0.53 / -0.22	あり	90 / 100	2H
比較例 16	———	0.54 / -0.28	あり	0 / 100	F

[0116] The dispersibility of a pigment improves by using a polymer (P) so that it may see to a table 11. Consequently, while ZARATSUKI of the paint film which color separation is prevented and is obtained was lost, the adhesion of a paint film and a substrate and the surface hardness of a paint film improved.

[0117]

[Effect of the Invention] According to the surface treatment approach of the non-element material this invention, it can get wet to the organic medium of non-element material, and dispersibility or an adhesive property can be raised. For this reason, the approach of this invention is useful in the field of a rubber molding material, a plastic molding compound, a coating, etc.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-295294

(43) 公開日 平成5年(1993)11月9日

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	F I
C09C 3/12	PCH 6904-4J	
C01B 13/14	A 7305-4G	
33/18	C 7202-4G	
33/20	6750-4G	
C01C 3/11		

審査請求 未請求 請求項の数5 (全23頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平4-101470	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)4月21日	(72) 発明者	倉本 成史 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	米田 忠弘 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(72) 発明者	富久 大成 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒中央研究所内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機素材の表面改質方法

(57) 【要約】

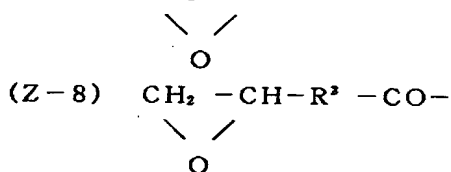
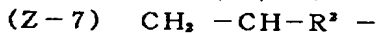
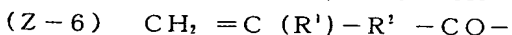
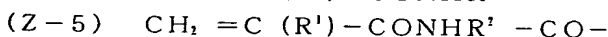
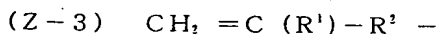
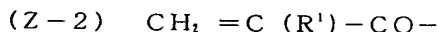
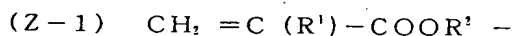
【目的】 無機素材の有機媒体に対する濡れ、分散性または接着性を向上させる。

【構成】 1分子当たり少なくとも1個のR³ O基 (R³ はメチルまたはエチルなどである。) と少なくとも1個のSi原子を有し、R³ O基とSi原子が結合してSi-O-C結合を形成しているとともに一部または全部のSi原子がSi-O-C結合を介して主鎖と直接または間接的に結合している構造を有し、有機溶剤に可溶であって数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲にある含珪素ポリマー (P) を無機素材と接触させて表面改質する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子当たり少なくとも1個のR¹ O基
 (R¹ は、水素原子、または、C数1~20のアルキル基、C数1~20の置換アルキル基、C数5~10のシクロアルキル基、C数5~20の置換シクロアルキル基、C数6~20のアリール基、C数6~20の置換アリール基、C数7~20のアラルキル基、C数7~20の置換アラルキル基、C数1~20のアシル基およびC数1~20の置換アシル基から選ばれる1種の基であり、R¹ が1分子中に複数ある場合、複数のR¹ は互いに同一であっても異なってもよい。) と少なくとも1個のSi原子を有し、R¹ O基とSi原子が結合してSi-O-C結合を形成しているとともに一部または全部のSi原子がSi-O-C結合を介して主鎖と直接または間接的に結合している構造を有し、有機溶剤に可溶であって数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲にある含珪素ポリマー(P)を無機素材と接触させる無機素材の表面改質方法。

【請求項2】 ポリマー(P)がR¹ O基を有するとともに、下記一般式(Z-1)~(Z-8)で示される反応性有機基(Z)から選ばれる少なくとも1種を有し、該Z基がO原子を介してSi原子に結合してSi-O-C結合を形成している請求項1記載の無機素材の表面改質方法。



〔一般式(Z-1)~(Z-8)中、R¹ は水素原子またはメチル基、R² はC数1~20の範囲の2価の有機基である。〕

【請求項3】 無機素材が、周期律表IIIIa族、Ib~IIb族およびVIII族から選ばれる1種以上の金属からなる金属素材；周期律表Ia~Va族、Ib~VIIb族およびVIII族から選ばれる1種以上の金属の、酸化物、水酸化物、硫化物、炭化物、窒化物、硫酸塩、炭酸塩、りん酸塩およびフェロシアン化物；ならびにカーボンから選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の無機素材の表面改質方法。

【請求項4】 無機素材がフィラーである請求項1から3までのいずれかに記載の無機素材の表面改質方法。

【請求項5】 含珪素ポリマー(P)をフィラーに対し

て0.1~30wt%の割合で使用する請求項4記載の無機素材の表面改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、無機素材の表面改質方法に関するものである。更に詳しくは、この発明は、ゴム成形材料、プラスチック成形材料や塗料等に用いられる無機フィラー；あるいは塗料、接着剤、粘着剤やシーリング剤等を塗布する無機素材成形体等の表面を親油化させ、前記ゴム成形材料、プラスチック成形材料、塗料、接着剤、シーリング剤等を構成する有機媒体に対する濡れや分散性を改良したり、また、有機媒体と無機素材との界面の接着性を高めるために、特定のポリマー(P)を無機素材と接触させる表面改質方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、ゴム成形材料、プラスチック成形材料や塗料等において、増量、軽量、補強、摺動性(すべり性)、導電性、圧電性、磁性、難燃性、着色、隠蔽性、防錆性等を目的として無機素材からなる多くのフィラーが使用されている。また、無機素材からなる成形体の表面に塗料等が塗布されて、各種用途に用いられている。これら無機素材は、その表面が水酸基や吸着水で覆われているため、親油性に乏しく、そのままでは有機媒体との濡れ、有機媒体中への分散性や有機媒体との接着性が悪いという問題点がある。

【0003】そこで、無機素材からなるフィラーや基板等を高級脂肪酸；界面活性剤；シラン系、チタニウム系またはアルミニウム系カップリング剤等で表面処理して濡れ、分散性または接着性を改良することが試みられ、実用に供せられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記高級脂肪酸や界面活性剤では、無機素材の表面改質効果が不充分であり、たとえば、無機素材と有機媒体との界面の接着性に乏しく、最終的に得られるゴム製品やプラスチック製品に十分な強度が得られなかったり、塗料の場合でも塗膜のザラツキや塗膜と無機素材成形体との密着性が悪い等の問題が生じる。

【0005】一方、上記各種カップリング剤のうち、シラン系カップリング剤ではガラスやシリカ等のSiを含むフィラーには顕著な表面改質効果が見られるが、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、カーボン等のフィラーにはあまり表面改質効果が発揮されず、有機媒体中の分散性や有機媒体との接着性に乏しいという問題がある。また、チタニウム系やアルミニウム系カップリング剤では、逆に炭酸カルシウムやカーボン等のフィラーには優れた表面改質効果を発揮するが、Siを含むフィラーには表面改質効果を発揮せず、また、高価であるという問題がある。

【 0 0 0 6 】 この発明は、無機素材の有機媒体に対する濡れ、分散性または接着性を向上させる表面改質方法を提供することを課題とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】 発明者らは、上記従来技術の問題点を改善するために、無機素材の有機媒体に対する濡れ、分散性および接着性をより向上させる方法について鋭意検討した結果、特定の含珪素ポリマー (P) を無機素材と接触させることにより上記課題が解決されることを見いだし、この発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】 すなわち、この発明は、1分子当たり少なくとも1個の R^1 O基 (R^1 は、水素原子、または、C数1~20のアルキル基、C数1~20の置換アルキル基、C数5~10のシクロアルキル基、C数5~20の置換シクロアルキル基、C数6~20のアリール基、C数6~20の置換アリール基、C数7~20のアラルキル基、C数7~20の置換アラルキル基、C数1~20のアシル基およびC数1~20の置換アシル基から選ばれる1種の基であり、 R^1 が1分子中に複数ある場合、複数の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。) と少なくとも1個の Si 原子を有し、 R^1 O基と Si 原子が結合して Si-O-C結合を形成しているとともに一部または全部の Si 原子が Si-O-C結合を介して主鎖と直接または間接的に結合している構造を有し、有機溶剤に可溶であって数平均分子量が1,000~1,000,000の範囲にある含珪素ポリマー (P) を無機素材と接触させる無機素材の表面改質方法を提供する。

【 0 0 0 9 】 この発明で用いる含珪素ポリマー (P) は、上記 R^1 O基が Si 原子に結合して Si-O-C結合を形成している構造を有する。ポリマー (P) は、2個以上の Si 原子がシロキサン結合してなるポリシロキサン構造を有していてもよい。含珪素ポリマー (P) は、一部または全部の Si 原子が Si-O-C結合を介して直接または間接的に主鎖と結合している構造を有する。この Si-O-C結合は加水分解性を有するはずであるが、Siと結合している R^1 O基に比べて主鎖の分子量が非常に大きく立体的にかさ高くなるので、加水分解性が抑制されている。

【 0 0 1 0 】 Si原子と主鎖との間の結合の具体例は、下記の2価の結合である。

-O-
-COOR¹ O-
-COO-
-R² O-
-CONHR² O-
-R² COO-

(R^1 は、C数1~20の範囲の2価の有機基である。)

R^2 の具体例としては、たとえば、直鎖状または分岐状

のC数1~20のアルキレン基または置換アルキレン基 (たとえば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、オクチレン、ドデシレン、オクタデシレン、2-メチルテトラメチレン、3-メチルテトラメチレン等)、C数6~20のフェニレン基または置換フェニレン基、 $-CH_2-CHR^1-(OCH_2-CHR^1)_q-$ ($q=1\sim9$ 、 R^1 は水素原子またはメチル基である。) のように例示されたアルキレン基における炭素鎖が任意の位置で酸素原子により中断されたC数1~20のオキシアルキレン基; $-CH_2-CH_2-[OCO(CH_2)_n]$; $-$ 等の基が挙げられる。 R^1 が1分子中に複数ある場合、複数の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。

【 0 0 1 1 】 含珪素ポリマー (P) の主鎖は、炭素を主体とするものであり、主鎖結合にあずかる炭素原子が70~100モル%、残部をN、O、S、Si、P等の元素が占めるものである。この主鎖が無機素材の表面に存在することによりゴム成形材料、プラスチック成形材料、塗料等に用いられる有機媒体との濡れや有機媒体への分散性を向上させることができる。

【 0 0 1 2 】 ゴム成形材料、プラスチック成形材料、塗料等に用いられる有機媒体におけるフィラーの分散性を上げるには、ポリマー (P) は疎水基を有するものが好ましい。この理由は明らかではないが、ポリマー (P) 中の Si-O-R¹ 基が加水分解されて親水性の Si-OH基となり、この Si-OH基と前記疎水基とがバランスされてポリマー (P) が界面活性剤のように働くと考えられる。前記疎水基としては、C数6~20のアルキル基 (たとえば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等)、C数6~20のアリール基 (たとえば、フェニル基、トリル基、キシリル基等)、C数7~20のアラルキル基 (たとえば、ベンジル基、フェネチル基等) が主鎖に直接または該疎水基を有する有機基が主鎖に結合していればよい。該疎水基の量は有機媒体の種類によって異なるが、ポリマー (P) 1分子当たり平均1~100個である方が好ましい。該疎水基が少ないと有機媒体におけるフィラーの分散性が小さい場合があり、多すぎると有機媒体の種類によっては有機媒体とポリマー (P) の相溶性が小さくなり、接着性が低下するおそれがある。

【 0 0 1 3 】 上記のような主鎖を有するポリマーの具体例としては、たとえば、(メタ)アクリル樹脂; スチレン樹脂; 酢酸ビニル樹脂; ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン; 塩化ビニル樹脂; 塩化ビニリデン樹脂; ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂; セルロース樹脂; フッ素樹脂; および、これらの共重合体や一部変性した樹脂等が挙げられる。ポリマー (P) は、これらの樹脂の主鎖を構成している1個以上の炭素原子に上述のような2価の基を介して Si が結合

している構造を有する。

【0014】ポリマー(P)は、ゴム成形材料、プラスチック成形材料、塗料等に用いられる有機媒体との濡れ、分散性、接着性を上げるためには有機媒体と相溶するものが好ましい。従って、用いられる有機媒体の溶解度パラメーターに近い値を有するポリマー(P)を用いる方が好ましく、有機媒体と同じ化学構造を有するものがより好ましい。

【0015】ポリマー(P)中のSi-OR¹基は無機素材との結合部となる基であり、ポリマー(P)が無機素材にSi-OR¹基で結合することによりゴム成形材料、プラスチック成形材料、塗料等の有機媒体中での濡れ、分散性、接着性等を改良することができる。特に、ポリマー(P)は主鎖とSiの間にSi-O-C結合を有しているため、Si-C結合を有する場合に比べてSi原子のイオン性が高まる。その結果、Si-OR¹基の加水分解および無機素材との結合速度が速くなり、従来より使用されているシラン系カップリング剤で効果の見られない炭酸カルシウムや酸化マグネシウム等に対して有機媒体中での濡れ、分散性、接着性等の改善効果が顕著に発現される。

【0016】R¹ O基は、ポリマー(P)1分子当たり少なくとも1個であり、平均3~100個であることが好ましい。R¹ O基がないとポリマー(P)の無機素材との結合点がなくなり、有機媒体との濡れ、分散性および接着性が発現せず、逆に多すぎると無機素材からなるフィラーの場合にはポリマー(P)が凝集剂的に働いて分散性や接着性が低下する場合がある。

【0017】ここでR¹ は、水素原子、または、C数1~20のアルキル基、C数1~20の置換アルキル基、C数5~10のシクロアルキル基、C数5~20の置換シクロアルキル基、C数6~20のアリール基、C数6~20の置換アリール基、C数7~20のアラルキル基、C数7~20の置換アラルキル基、C数1~20のアシル基およびC数1~20の置換アシル基から選ばれる1種の基である。R¹ の具体例としては、たとえば、直鎖状または分岐状のアルキル基(たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第2級ブチル、第3級ブチル、ヘキシル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、ドデシル、オクタデシル等)、脂環式アルキル基(たとえば、シクロペンチル、シクロヘキシル等)、アリール基(たとえば、フェニル、トリル、キシリル等)、アラルキル基(たとえば、ベンジル、フェネチル等)、アシル基(たとえば、アセチル、プロピニール、ブチリル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル等)などが挙げられる。C数1~20の置換アルキル基、C数5~20の置換シクロアルキル基、C数6~20の置換アリール基、C数7~20の置換アラルキル基およびC数1~20の置換アシル基としては、それぞれ、たとえば上記C数1~20のアル

キル基、C数5~10のシクロアルキル基、C数6~20のアリール基、C数7~20のアラルキル基およびC数1~20のアシル基の各水素の1または2以上が、たとえば、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；塩素、臭素等のハロゲン等で置換されてなる基が挙げられる。R¹ が1分子中に複数ある場合、複数のR¹ は互いに同一であっても異なってもよい。R¹ は、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が好ましい。これは、R¹ O基の加水分解縮合速度が更に速くなるという理由による。

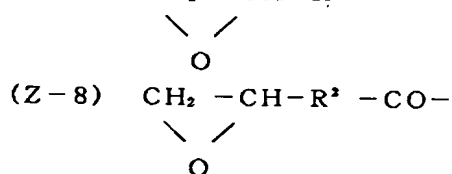
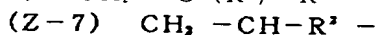
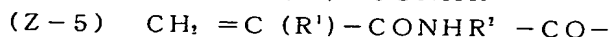
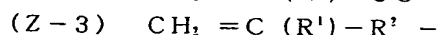
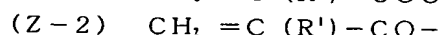
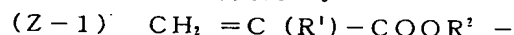
【0018】この発明で用いる含珪素ポリマー(P)の数平均分子量は、1,000~1,000,000の範囲内にある必要があり、2,000~200,000の範囲内にあることが好ましい。分子量が小さい場合にはシラン系カップリング剤と同様にSiを含有しない無機素材には表面改質効果が小さい。逆に分子量が大きい場合には無機素材と接触させる際に有機溶剤に溶解させたり、また、熔融させたりして使用するのが困難になる。

【0019】この発明に用いる含珪素ポリマー(P)は、有機溶剤に可溶であることが必要である。これにより、ポリマー(P)を有機溶剤に溶解して無機素材と接触させたり、熱可塑性樹脂と無機素材を熔融混練する際にポリマー(P)を直接添加して無機素材と接触させたりして表面改質することができる。ポリマー(P)が有機溶剤に可溶であるということは、ポリマー(P)が高度な架橋構造を有しておらず、熱可塑性を示しており、たとえば、後述の実施例における溶解性の試験方法で調べることができる。ポリマー(P)は、後述する有機溶剤の少なくとも1種の単独溶剤または2種以上の混合溶剤に可溶であればよい。

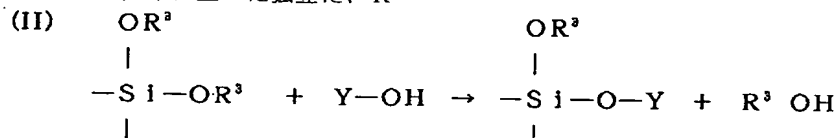
【0020】このような有機溶剤は、反応性のものでも非反応性のものでも良い。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸第2ブチル、酢酸アミル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸メトキシブチル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルブチルケトン、メシチルオキシド、メチルイソアミルケトン、メチルアミルケトン、エチルブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルアミルケ

トン、ジイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジ-*n*-ブチルエーテル等のエーテル類；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、メチルイソブチルカルビノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のアルコール類；塩化メチレン、トリクロルエチレン、クロロホルム、四塩化エチレン、四塩化炭素、ジクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ならびに、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類などが挙げられる。

【0021】この発明で用いる含珪素ポリマー(P)は、上記のようにR¹ O基を有しているとともに、下記一般式(Z-1)～(Z-8)で表される1価の反応性有機基(Z)の少なくとも1種がSi-O-C結合を介してSi原子に結合している、すなわち、Z-O-Siとなっている構造を有するものが好ましい。そのように反応性有機基Zを有するポリマー(P)は、有機媒体との間に化学的結合を形成しうるので、基Zを有しないものに比べると、有機媒体と無機素材の接着性をより向上させる。このとき、無機素材との結合および有機媒体との化学的結合は、同時にあるいは別々に生成させることができる。有機媒体との化学的結合により有機媒体と無機素材の接着性をより有効なものにするという点からは、ポリマー(P)は基Zを1分子当たり平均少なくとも1個有することが好ましい。



〔一般式(Z-1)～(Z-8)中、互いに独立に、R

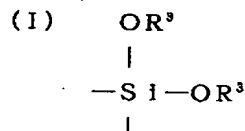


で表される反応により目的とするポリマー(P)が生成 50 する反応である。

¹ は水素原子またはメチル基、R¹ は前記と同じである。]

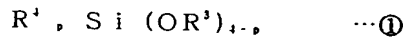
反応性有機基(Z)が1分子中に複数ある場合、複数のZは互いに同一であっても異なってもよい。

【0022】上記ポリマー(P)は、大きく分けて2種の方法によって製造することができる。その第1の方法は、Si-O-C結合の交換反応を利用する方法であり、第2の方法は、重合性不飽和基を有するモノマー成分を共重合させる方法である。交換反応を利用する方法は、加水分解性オルガノシロキサン(a)に対して主骨格形成用OH含有有機ポリマー(b)を交換反応をさせる方法である。加水分解性オルガノシロキサン(a)は、Si原子に結合したR¹ O基(R¹ は、前記と同じである。)を複数個有する珪素化合物である。主骨格形成用OH含有有機ポリマー(b)は、炭素を主体とする主鎖を有し、かつ、ヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも一方を分子内に1個以上含有するポリマーである。この交換反応では、加水分解性オルガノシロキサン(a)が有するR¹ O基の一部または全部と主骨格形成用OH含有有機ポリマー(b)が有するヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも一方とで反応させて、R¹ O基を(b)の残基(下記Y)と交換する。すなわち、加水分解性オルガノシロキサン(a)を次式(I)：



で表し、主骨格形成用OH含有有機ポリマー(b)をY-OH(ここで、OHは、ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基中のOHである。)で表した時に、次式(II)：

【0023】加水分解性オルガノシロキサン(a)は、従来公知のものを使用することができ、特に限定されないが、たとえば、水ガラスを中和または陽イオン交換樹脂で処理して得られるケイ酸あるいはケイ酸を更にアルコール中でエステル化処理して得られるポリアルコキシシロキサンや一般式①:



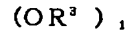
〔式中、 R^1 は、上述したものであり、複数の R^1 はすべて同一または少なくとも1つが異なってもよい。

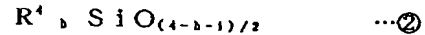
R^1 は、C数1~20の範囲の1価の有機基である。 p は0~2の整数である。 R^1 が2個の場合には、互いに同一または異なってもよい。〕で示されるシラン化合物、その加水分解物、および、その縮合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。特に、一般式①で示されるシラン化合物、その加水分解物、および、その縮合物は、容易に合成または入手できるので好ましい。

【0024】上記一般式中の R^1 は、C数1~20の範囲の1価の有機基から選ばれる少なくとも1種の基であり、C原子が直接Siと結合している。 R^1 の具体例としては、 R^1 の具体例として挙げたもの等が挙げられる。 R^1 が1分子中に複数ある場合、複数の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。一般式①で示されるシラン化合物の具体例としては、たとえば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 i -プロピルトリメトキシシラン、 i -プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシジエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジアセトキシジメチルシラン等のアシロキシシラン化合物；ジシクロヘキシルジヒドロキシシラン、ジフェニルジヒドロキシシラン、オクチルトリヒドロキシシラン等のシラノール化合物などを挙げることができ、それぞれ、単独で使用されたり、2種以上併用されたりする。中でも、アルコキシシラン化合物は、交換反応が容易に起こるので、特に好ましい。

【0025】一般式①で示されるシラン化合物の加水分解物としては、たとえば、テトラヒドロキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン、フェニルトリヒドロキシシランなどを挙げる事ができ、それぞれ、単独で使用されたり、2種以上併用されたりする。実際には、単離されず、シラン化合物、その加水分解物、および、その縮合物の混合物の形で使用されることが多い。

【0026】一般式①で示されるシラン化合物の縮合物としては、たとえば、平均組成が下記一般式②で表されるポリシロキサンから選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられ、それぞれ、単独で使用されたり、2種以上併用されたりする。



$$|$$


〔式中、 R^2 および R^1 は前記と同じ、 h は0以上、2以下の数、 i は3以下の正の数、 $h+i$ は3以下の正の数である。ただし、 R^2 が1分子中に複数ある場合、複数の R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、 R^1 が1分子中に複数ある場合、複数の R^1 は互いに同一であっても異なってもよい。〕

このようなポリシロキサンは、たとえば、水を含むアルコール等の有機溶媒中で加水分解縮合する方法により製造される。その際、触媒として塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸；干酸、酢酸、 p -トルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸；アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ；酸性または塩基性のイオン交換樹脂； Al_2O_3 、 O_2 等の固体酸または塩基が使用され、たとえば、数平均分子量200~100,000のものが使用される。中でも特に好ましいのは、反応後の除去が容易であるという点で系に不溶な固体状触媒を用いることが推奨される。

【0027】前記主骨格形成用OH含有有機ポリマー

(b)が有する、炭素を主体とする主鎖とは、主鎖結合にあずかる原子のうち炭素原子が70~100モル%、残部をN、O、Si、S、P等の元素が占める主鎖である。ポリマー(b)は、好ましくは数平均分子量が1,000~1,000,000である。ポリマー(b)の数平均分子量が1,000未満だと、得られるポリマー(P)を用いて無機素材の表面処理を行ってもその改質効果が小さい場合があり、1,000,000超過だと、得られる含珪素ポリマー(P)が有機溶剤に溶解しなかったりあるいは溶融しなかったりするおそれがある。

【0028】このようなポリマー(b)としては、ヒドロキシル基および/またはカルボキシル基を含有するポリマーなら従来公知のものを使用することができ、特に限定されず、樹脂としてたとえば、(メタ)アクリル樹脂、スチレンー(メタ)アクリル樹脂、(メタ)アクリルー酢酸ビニル樹脂、ポリエステル、アルキド樹脂、アルキド変性(メタ)アクリル樹脂、ニトロセルロース樹脂、ポリエーテル、(メタ)アクリルーシリコン樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルアルコール等が挙げられ、それぞれ、単独で使用されたり、2種以上併用されたりする。

【0029】ポリマー(b)としては、特に、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる少なくとも

1種のモノマーをアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類等のラジカル重合性モノマーと共重合して得られるポリマーが容易に合成または入手できるので好ましい。

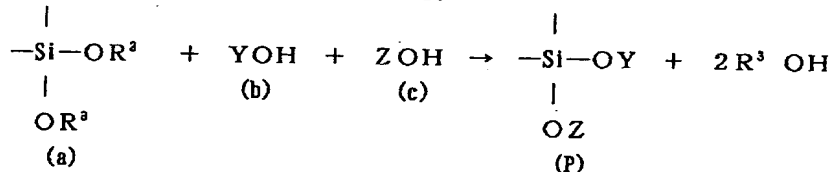
【0030】ポリマー (b) の製造に用いられるモノマーは、たとえば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシル基含有モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸などのカルボキシル基含有モノマーなどであり、その他、これらのモノマーと共重合可能な不飽和基を1個有するコモノマーが必要に応じて用いられる。このようなコモノマーとしては、たとえば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類などの不飽和カルボン酸エステル類；アクリルアミド類；メタクリルアミド類；アリル化合物；ビニルエーテル類；ビニルエス

テル類；スチレン類；ビニルニトリル類などから選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0031】交換反応を利用する方法では、ポリマー (P) 中に二重結合基やエポキシ基のような反応性有機基 Z を存在させる場合、加水分解性オルガノシロキサン (a) に対して主骨格形成用 OH 含有有機ポリマー (b) と OH 含有反応性有機化合物 (c) を交換反応させる。この場合、交換反応は以下の方法により行うことができる。

(1) 加水分解性オルガノシロキサン (a) と主骨格形成用 OH 含有有機ポリマー (b) とを、(a) の有する一部の R³ O基と (b) の有するヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも一方とで反応させて R³ O基を (b) の残基と交換すると同時に、(a) と (c) とを、(a) の有する一部の R³ O基と (c) の有するヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも一方とで反応させて R³ O基を (c) の残基と交換する。

【0032】

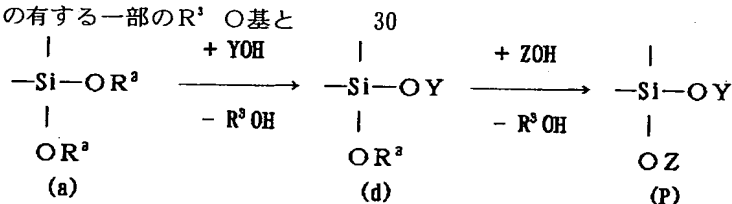


(2) 加水分解性オルガノシロキサン (a) とポリマー (b) を予め交換反応させてなる含珪素有機ポリマー

(d) 【このポリマー (d) は上述のように基 Z を持たないポリマー (P) である。】と OH 含有反応性有機化合物 (c) とを、(d) の有する一部の R³ O基と

(c) の有するヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも一方とで反応させて R³ O基を (c) の残基と交換する。

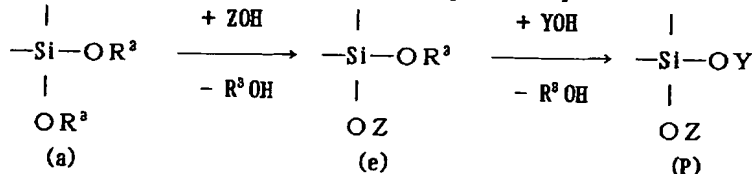
【0033】



(3) 加水分解性オルガノシロキサン (a) と OH 含有反応性有機化合物 (c) を、(a) の有する一部の R³ O基と (c) の有するヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも一方とで反応させて R³ O基を (c) の残基と予め交換してなる反応性有機珪素化合物

(e) とポリマー (b) とを、(e) の有する一部の R³ O基と (b) の有するヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも一方とで反応させて R³ O基を (b) の残基と交換する。

【0034】



OH 含有反応性有機化合物 (c) は、ヒドロキシル基およびカルボキシル基のうちの少なくとも1つを1個以上有するとともに、重合可能な不飽和基およびエポキシ基から選ばれる少なくとも1種の反応性基を1個以上有する有機化合物である。このような化合物 (c) として

は、従来公知のものを使用することができ、特に限定されないが、たとえば、一般式 Z—OH 【ただし、Z は上記一般式 (Z-1) ~ (Z-8) で表される基である。】で示される化合物 (たとえば、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリ

10

20

30

50

【0038】交換反応は、たとえば、(a)中のR' O基1モルに対して、(b)中のヒドロキシル基およびカルボキシル基のモル数の合計が0.001~1の割合となるようにポリマー(b)を用い、しかも、(c)中のヒドロキシル基およびカルボキシル基のモル数の合計が0.001~1の割合となるように化合物(c)を用いて、触媒の存在下または非存在下、溶剤中または無溶剤下に10分~5時間行われる。

【0040】反応性有機珪素化合物(R)は、上記反応性有機基(Z)のうちの一般式(Z-1)～(Z-6)で表されるものの中から選ばれる少なくとも1種を1個以上とSi原子を有し、有機基(Z)とSi原子がSi-O-C結合を形成している化合物であり、たとえば、下記一般式③で表される重合性有機珪素化合物(K)および平均組成が下記一般式④で表され数平均分子量が400～100,000の重合性オルガノポリシロキサン(L)から選ばれる少なくとも1種である。ここで、重合性とは、1個以上のラジカル重合可能な不飽和基を有することを示す。

$$\begin{array}{c} \text{R}^4_{4-x-y} \\ | \\ (\text{ZO})_x \text{Si}(\text{OR}^3)_y \\ | \\ (\text{OR}^3)_z \end{array} \quad \text{---(3)}$$

〔式中、Zは上記一般式 $(Z-1) \sim (Z-6)$ で表される基から選ばれる1種、 R' および R'' は、上述したものである。 r は1~3の整数、 s は1~3の整数、 $r+s$ は2~4の整数、 t は3以下の正の数、 u は3以下の正の数、 v は0~2の範囲の数、 $t+u+v$ は3以下の正の数である。ただし、Zが1分子中に複数ある場合、複数のZは互いに同一であっても少なくとも1つが異なってもよく、 R' が1分子中に複数ある場合、複数の R' は互いに同一であっても異なってもよく、 R'' が1分子中に複数ある場合、複数の R'' は互いに同一であっても異なってもよい。〕特に、重合性有機珪素化合物

(K)として、分子中に2個以上の互いに同一または少なくとも1つが異なっている良い基Zが存在する多官能性有機珪素化合物(A)や、 $0.5 \leq (M/N) \times t \leq 10$ を満足する官能性オルガノポリシロキサン(F)

(ここで、Mは官能性オルガノポリシロキサン(F)の数平均分子量、Nは一般式④の式量、tは一般式④において有機基(Z)の数を表す3以下の正の数である。)から選ばれる1種を使用する場合には、(R)と(B)との合計量に対して(A)0.5~60wt%および

(F)0.5~80wt%の内の少なくとも一方をこの範囲で含有させて有機溶剤中で共重合させることにより、得られるポリマー(P)中に一般式(Z-1)~(Z-6)で表される基Zを存在させることができる。

【0042】前記重合性有機珪素化合物(K)の具体例としては、たとえば、メタクリロキシエトキシトリメトキシシラン、メタクリロキシエトキシトリエトキシシラン、メタクリロキシエトキシトリアセトキシシラン、メタクリロキシプロポキシトリメトキシシラン、アクリロキシエトキシトリメトキシシラン、アクリロキシプロポキシトリメトキシシラン、アクリロキシトリエトキシトリエトキシシラン、メタクリロキシトリメトキシシラン、メタクリロキシトリエトキシシラン、アクリロキシトリメトキシシラン、アクリロキシトリエトキシシラン、アクリロキシトリアセトキシシラン、アリルオキシトリメトキシシラン、ビニルフェノキシトリメトキシシラン、 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3$ などを挙げるができる。

【0043】多官能性有機珪素化合物(A)の具体例としては、ビス(メタクリロキシプロポキシ)ジメトキシシラン、ビス(メタクリロキシエトキシ)ジメトキシシラン、ビス(メタクリロキシプロポキシ)ジエトキシシラン、ビス(メタクリロキシエトキシ)ジエトキシシラン、ビス(メタクリロキシブトキシ)ジメトキシシラン、ビス(メタクリロキシジエトキシ)ジメトキシシラン、ビス(メタクリロキシテトラエトキシ)ジメトキシシラン、ビス(メタクリロキシクロプロポキシ)ジメトキシシラン、トリス(メタクリロキシクロプロポキシ)メトキシシラン、トリス(メタクリロキシエトキシ)メトキシシラン、ビス(メタクリロキシエトキシ)ジアセトキシシラン、ビス(アクリロキシエトキシ)ジメトキシシラン、ビス(アクリロキシエトキシ)ジフェノキシシラン、トリス(アクリロキシエトキシ)メトキシシラン、トリス(アクリロキシエトキシ)フェノキシシラン、ビス(アクリロキシプロポキシ)ジメトキシシラン、ビス(アクリロキシブトキシ)ジブトキシシラン、トリス(アクリロキシジエトキシ)ドデシロキシシラン、ジ(メタクリロキシ)ジメトキシシラン、ジ(メタクリロキシ)ジエトキシシラン、トリ(メタクリロキシ)ブトキシシラン、ジ(アクリロキシ)ジメトキシシ

ラン、ジ(アクリロキシ)ジアセトキシシラン、トリ(アクリロキシ)ブトキシシラン、ビス(アリルオキシ)ジメトキシシラン、トリス(アリルオキシ)エトキシシラン、トリス(ビニルフェノキシ)ブトキシシラン、 $(\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CO})_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ などを挙げるができる。

【0044】上記重合性オルガノポリシロキサン(L)の具体的な合成法としては、たとえば、上記一般式①で表されるシラン化合物の少なくとも1種を加水分解縮合して得られる平均組成が一般式②で示されるポリシロキサン、あるいは、水ガラスを中和または陽イオン交換樹脂で処理して得られるケイ酸あるいはケイ酸を更にアルコール中でエステル化処理して得られるポリアルコキシシロキサンを、一般式Z-OHで示されるOH含有反応性有機化合物(C)[Zは上記一般式(Z-1)~(Z-6)で示される基である。]、すなわち、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COO}\cdot\text{R}^2\cdot\text{OH}$ (R^1 および R^2 は前記と同じ)、(メタ)アクリル酸[$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOH}$; R^1 は前記と同じ]、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2\cdot\text{OH}$ (R^1 および R^2 は前記と同じ)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CONHR}^2\cdot\text{OH}$ (R^1 および R^2 は前記と同じ)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CONHR}^2\cdot\text{COOH}$ (R^1 および R^2 は前記と同じ)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{R}^2\cdot\text{COOH}$ (R^1 および R^2 は前記と同じ)等で交換反応することにより得られる。

【0045】また、単官能性モノマー(B)としては、重合可能な不飽和基を1個有する化合物であり、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸類;アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、イタコン酸エステル類、マレイン酸エステル類、フマル酸エステル類などの不飽和カルボン酸エステル類;アクリルアミド類;メタクリルアミド類;アリル化合物;ビニルエーテル類;ビニルエステル類;スチレン類;ビニルニトリル類;ラジカル重合性を有するシランカップリング剤(不飽和基を有するシランカップリング剤)などから選ばれる少なくとも1種の化合物である。

【0046】反応性有機珪素化合物(R)とモノマー(B)を共重合させる際の(R)と(B)の割合は、(R)+(B)の合計量に対して、(R)0.5~100wt%、(B)0~99.5wt%の範囲であり、(R)が0.5wt%未満の場合には、ポリマー(P)中に SiOR^1 という構造を有するポリマーが少なくなるおそれがある。

【0047】反応性有機珪素化合物(R)単独であるいはこれとモノマー(B)を重合させる方法は、従来公知の方法がとられ、ラジカル開始剤の存在下、バルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等のいずれの方法を用いてもよい。しかしながら、有機珪素化合物(R)と

して多官能性有機珪素化合物 (A) や官能性オルガノポリシロキサン (F) を使用する場合には、溶液重合をとることが好ましい。他の方法では、高度な架橋構造を有するポリマーとなり、有機溶剤に不溶であったり、また、溶融しなかったりするため、無機素材の表面改質が不十分となり、その効果が発現されにくくなる。

【0048】ラジカル重合開始剤としては、たとえば、従来公知のものを使用することができ、特に限定されないが、好ましくは、アゾ化合物、過酸化物などから選ばれる少なくとも1種の化合物である。上記したラジカル重合開始剤の量としては特に限定はないが、多量に使用すると発熱量が多くなって反応の制御が困難となり、一方、少量使用の場合は高度な架橋構造を生成し、有機溶剤に不溶となりやすくなるので、好ましくは (R) + (B) の合計量に対して 0.5~7wt%、更に好ましくは 1~6wt% の範囲で使用する方がよい。

【0049】溶液重合に用いる有機溶媒は、有機珪素化合物 (R) およびモノマー (B) が溶解するものであれば特に限定されず、具体例としては、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、エーテル類、アルコール類、ハロゲン化炭化水素類などが挙げられ、いずれか1つが単独で使用されたり、2以上の溶剤の混合溶剤で使用されたりする。

【0050】また、共重合させる際の温度は、重合方法や使用するラジカル重合開始剤によって適宜選択可能であるが、反応の制御のし易さから 30~200℃、好ましくは 50~150℃ の範囲とされる。共重合の際に連鎖移動剤や分子量調節剤、界面活性剤等を適宜使用してもかまわない。重合を行う時間は、たとえば、1~12時間とされる。

【0051】この発明の表面改質方法により処理される無機素材は特に限定されないが、好ましくは、周期律表 Ia~Va 族、Ib~VIIb 族および VIII 族から選ばれる1種以上の金属の、酸化物、水酸化物、硫化物、炭化物、窒化物、硫酸塩、炭酸塩、りん酸塩およびフェロシアン化物；カーボン；および、周期律表 IIIa 族、Ib~IIb 族および VIII 族から選ばれる1種以上の金属元素からなる金属素材から選ばれる少なくとも1種である。無機素材の具体的な形状としては、粒状、中空状、繊維状、鱗片状、板状（またはフレーク状）等のフィラー；基板等の成形体などが挙げられるが、これらのものに限定されない。これらの更に具体的な例を挙げると以下のようなものがある。

〔フィラー〕

（酸化物）：二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化第二鉄、酸化クロム、亜酸化銅、酸化第二銅、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、二酸化珪素、アルミナ、酸化スズ、チタン酸カリウム、酸化マグネシウム、コバルトブルー ($\text{CoO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$)、コバルトグリーン ($\text{CoO} \cdot n\text{ZnO}$)、チタングリーン ($\text{TiO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{N}$

$\text{iO} \cdot \text{ZnO}$)、チタニイエロー ($\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$)、鉄黒 (Fe_3O_4)、タルク ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$)、鉛丹 (Pb_3O_4)、亜酸化鉛、塩基性クロム酸鉛 ($\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$)、鉛酸カルシウム、クロム酸亜鉛、クレー、バリウムフェライト、雲母、ガラス等。

【0052】（水酸化物）：水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、含水珪酸、黄色酸化鉄 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 等。

（硫化物）：硫化亜鉛、カドミウムイエロー (CdS)、カドミウムレッド ($\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$) 等。

（炭化物）：炭化珪素等。

【0053】（窒化物）：窒化珪素等。

（硫酸塩）：硫酸バリウム、硫酸鉛、硫酸ストロンチウム等。

（炭酸塩）：炭酸カルシウム、塩基性炭酸マグネシウム ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 等。

（りん酸塩）：りん酸亜鉛、りん酸亜鉛カリウム、コバルト紫 ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) 等。

【0054】（フェロシアン化物）：紺青 ($\text{Fe}, \text{K}, \text{Fe}(\text{CN})_6$)、シアナイド鉛等。

（カーボン）：カーボンブラック、黒鉛等。

（金属）：Al、Zn、Ni、Cu、Fe、Ag、Au 等。

〔基板〕ガラス板、鋼板、アルミナ板、窒化アルミニウム板、SiC板、Al板、モルタル板、セメント板、コンクリート板、石英板、りん酸亜鉛処理した鋼板等。

【0055】この発明の表面改質方法は、たとえば、以下のようなやり方で行われるが、それらのやり方に限定されるものではない。無機素材がフィラーである場合と成形体である場合を例にして説明する。まず、無機素材がフィラーである場合には、フィラーを有機媒体と混合する前および混合している時のいずれかで無機素材の表面改質を行う。

【0056】有機媒体と混合する前に表面改質を行うためには、たとえば、ポリマー (P) を有機溶剤に溶解してなる溶液にフィラーを浸漬し、その後、加熱乾燥する方法；有機溶剤に溶解してなる溶液をよく攪拌されているフィラーに噴霧し、乾燥する方法；フィラーを有機溶剤に分散してスラリーを得、このスラリーを攪拌しながらポリマー (P) またはポリマー (P) を有機溶剤に溶解してなる溶液をスラリーに加え、その後、乾燥する方法；および、フィラーを予め高温下で加熱しておき、この高温のフィラーに対して、ポリマー (P) を有機溶剤に溶解してなる溶液を噴霧する方法；有機溶剤にポリマー (P) を溶解してなる溶液にフィラーを添加してスラリー化した後、塗料のビヒクルを添加して混合して塗料を調製する方法；等が採用される。

【0057】有機媒体と混合する時に表面改質を行うためには、たとえば、熱可塑性樹脂とフィラーを熔融混練

する際に、ポリマー (P) を添加し、押出し成形や射出成形等を行う方法；樹脂（たとえば、熱可塑性樹脂、これらの樹脂の架橋体および熱硬化性樹脂）を合成する重合前のモノマー中にポリマー (P) を添加して溶解させ、そこへ、フィラーを添加してスラリー化した後、注型重合等を行う方法；塗料のビヒクルにポリマー (P) を添加して溶解させ、そこへフィラーを添加して混合スラリー化する方法；等が採用される。これらの方法では、熔融混練時やスラリーを作る時にフィラー表面にポリマー (P) が結合することによりフィラーの表面改質がなされる。

【0058】無機素材とポリマー (P) を接触させる際には、ポリマー (P) をフィラーに対して 0.1~30 wt% の割合で用いることが好ましく、0.5~10 wt% の割合で用いることが更に好ましい。ポリマー (P) の割合が少ないとフィラーに結合するポリマー (P) が少ないため、有機媒体への分散および接着性が低くなるおそれがあり、多すぎるとフィラー表面に結合しないで残存するポリマー (P) が存在するため逆に接着性が低下する可能性がある。

【0059】前記ポリマー (P) を有機溶剤に溶解してなる溶液としては、たとえば、ポリマー (P) の濃度を 30 wt% 以下とするのが好ましく、10 wt% 以下とするのがより好ましい。濃度が高いと溶液の粘度が高くなってフィラー表面の処理効率が悪くなる場合がある。上記のように、表面改質されたフィラーを熱可塑性樹脂の熔融混練の際に添加したり、熱可塑性樹脂の熔融混練時にフィラーを表面改質したりすると、フィラーの樹脂に対する分散性が向上するとともに、押出し成形や射出成形時のコンパウンドの流動性が増大し、フィラーの高充填化や作業性が向上する。しかも、樹脂とフィラーの界面の接着性が向上するため、最終的に得られるプラスチック製品やゴム製品の強度が増大する。熔融混練を行う場合、熔融混練する温度は熱可塑性樹脂およびポリマー

(P) の融点以上、分解温度未満の温度が好ましい。熱可塑性樹脂とポリマー (P) の融点が大きく異なる場合（たとえば、50℃以上）は、熔融混練が困難となるため、できるだけ近くなるようにポリマー (P) の構造を選択する方が好ましく、また、熱可塑性樹脂とポリマー (P) の溶解度パラメータが近い程、熱可塑性樹脂におけるフィラーの分散性が向上し、その界面の接着性も向上する。

【0060】上記のように、表面改質されたフィラーを樹脂（たとえば、熱可塑性樹脂、これらの樹脂の架橋体および熱硬化性樹脂）を合成する重合前のモノマー中に添加したり、スラリーを調製する時にフィラーを表面改質したりすると、スラリーの減粘効果（モノマー含有液の粘度が、従来の表面改質フィラーを添加する場合に比べて減少すること）およびフィラーの分散性が増大し、スラリーの高充填化や作業性が向上する。更に、生成し

た樹脂とフィラーの界面の接着性が向上する結果、得られるプラスチック製品やゴム製品の強度が増大する。ポリマー (P) が反応性基 Z を有していると、重合過程で樹脂とポリマー (P) とが結合され、接着性がより一層向上する。

【0061】上記のように、表面改質されたフィラーを塗料のビヒクルに分散したり、塗料を調製する時にフィラーを表面改質したりすると、ビヒクルへのフィラーの分散性やビヒクルのフィラーへの濡れが向上しているので、フィラーがビヒクル中に沈降しにくくなって塗料の保存安定性が向上する。このため、得られた塗膜は、色分かれや表面のザラツキが抑制される。しかも、ビヒクルとフィラーとの界面の接着性が増大するので、塗膜の強度が向上する。

【0062】上記熱可塑性樹脂としては、たとえば、アミド樹脂、イミド樹脂、ウレタン樹脂、ポリオレフィン、（メタ）アクリル樹脂、ポリエステル、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂等が使用され、熱硬化性樹脂としては、たとえば、不飽和ポリエステル、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が使用され、塗料のビヒクルとしては、たとえば、（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリルスチレン樹脂、アルキド樹脂、アルキド変性（メタ）アクリル樹脂、（メタ）アクリルウレタン樹脂等が使用される。

【0063】また、無機素材が成形体である場合には、ポリマー (P) を含む液体と無機素材を接触させることにより無機素材の表面改質を行う。成形体の表面改質に用いる、ポリマー (P) を含む液体としては、塗料、接着剤、粘着剤、シーリング剤等の製品にポリマー (P) を添加したものを用いたり、ポリマー (P) を有機溶剤に溶解してなる溶液をプライマーとして用いたりすることができる。ポリマー (P) を含む液体を成形体に塗布した後、加熱乾燥させることにより表面改質がなされる。塗布方法は、たとえば、ディッピング、ロールコーター、バーコーター、スピンコーター、刷毛塗り、スプレー等のいずれでもよく特に限定はない。該液体中のポリマー (P) の濃度は、特に制限はないが、0.1 wt% 以上である方が好ましい。これより濃度が低いと、成形体に結合するポリマー (P) の量が少ないため、塗料、接着剤、粘着剤、シーリング剤等に用いられる有機媒体の成形体に対する濡れが低かったり、また、これら有機媒体と成形体との接着性が低かったりする場合がある。

【0064】これらの方法によれば、ポリマー (P) が成形体表面に結合することにより、成形体の表面改質が行われ、塗料、接着剤、粘着剤、シーリング剤等の有機媒体の成形体への濡れ、および、前記有機媒体と成形体との接着性が向上する。ポリマー (P) と無機素材を接触させる際には、ポリマー (P) の $\text{Si}-\text{OR}^1$ 基の加水分解を促進させるために、有機溶剤に水を添加しても良い。その際に、水を溶解しない溶剤を用いる場合に

は、水を溶解させる溶剤を併用して用いる方が好ましい。水を添加する場合には、ポリマー (P) の R^1 O基 1モルに対して100モル以下の水を添加する方が好ましい。水の割合が多すぎると、ポリマー (P) が析出するおそれがある。

【0065】

【作用】上記特定のポリマー (P) を無機素材に接触させることにより、ポリマー (P) が無機素材と結合してその表面を改質し、各種有機媒体に対する濡れ、分散性、接着性を向上させる。無機素材がフィラーである場合、プラスチックやゴム等における各種有機媒体中の分散性および接着性が向上し、最終的に得られる製品の強度が増大する。また、塗料ではフィラーの分散性が向上して沈降安定性が増大し、最終的に得られる塗膜においても色分かれやザラツキがなく、塗膜の強度が向上する。一方、無機素材が成形体である場合には、塗料、接着剤、粘着剤、シーリング剤と成形体との濡れおよび接着性が向上する。

【0066】

【実施例】以下に、この発明の具体的な実施例および比較例を示すが、この発明は下記実施例に限定されない。なお、以下では、「部」は「重量部」を、「%」は「wt %」をそれぞれ表す。まず、下記実施例で使用するポリマー (P) を下記製造例1~13により、下記比較例で使用する比較用ポリマーを下記比較製造例1~4により作った。

【0067】-製造例1-

攪拌機、滴下口、温度計、冷却管および N_2 ガス導入口を備えた1リットルのガラス製反応器に有機溶剤としてトルエン200gを入れ、 N_2 ガスを導入しながらトルエンを $110 \pm 2^\circ C$ の温度に調整した。ついで、攪拌しながら、反応性有機珪素化合物 (R) として2-メタクリロキシエトキシトリメトキシシラン10gを、単官能性モノマー (B) としてメチルメタクリレート14.4gおよびラウリルメタクリレート4.6gを、ラジカル重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル2gを混合した溶液を滴下口より2時間かけて滴下した。滴下後も同温度で1時間攪拌を続けた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2gを30分おきに2回添加し、更に2時間加熱して共重合を行い、ポリマー (P-1) がトルエンに溶解した溶液を製造した。該ポリマー (P-1) の、数平均分子量、1分子当たりの平均Z基数および R^1 O基数、有機溶剤への溶解性を調べた。その分析結果を表5に示した。

【0068】-製造例2, 3-

製造例1において、反応性有機珪素化合物 (R) および単官能性モノマー (B) の種類および量を表1に示すように変えたこと以外は製造例1と同様にしてポリマー (P-2) および (P-3) がそれぞれトルエンに溶解した溶液を得た。得られたポリマー (P-2), (P-

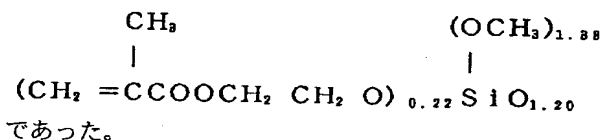
3) の分析結果を表5に示した。

【0069】-製造例4-

攪拌機、温度計および冷却管を備えた1リットルの4つ口フラスコにテトラメトキシシラン60.8g、水72g、強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト15 (ローム&ハース・ジャパン社製) 72gおよびメタノール100gを混合し、攪拌しながら還流下2時間加熱 (温度 $65^\circ C$) を続け、テトラメトキシシランの加水分解縮合を行った。

【0070】冷却後、冷却管を外し、蒸留塔に代え、再び $100^\circ C$ で加熱し、メタノールを留去しながら、更に加水分解縮合を進め、メタノールが留去しなくなったら冷却してポリメトキシシロキサンを得た。再び、蒸留塔を外して冷却管につけ代え、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10.4gとメトキシノン0.02gを加え、攪拌しながら還流下1時間加熱 (温度 $70^\circ C$) を続け、ポリメトキシシロキサンのメトキシ基と2-ヒドロキシエチルメタクリレートの交換反応を行った。ついで、再び冷却管から蒸留塔に代え、 $100^\circ C$ 、200mmHg下で生成したメタノールを留去した。冷却後、濾過によりアンバーリスト15を除去し、重合性オルガノポリシロキサン (1) を得た。

【0071】重合性オルガノポリシロキサン (1) の数平均分子量を測定したところ、5200であった。また、重合性オルガノポリシロキサン (1) の平均組成を求めるため、以下の方法で分析した。Si量は元素分析により定量した。メトキシ基の量は、重合性オルガノポリシロキサン (1) 中の残存メタノールを予めGCで測定した後、1N-NaOH水溶液100gに重合性オルガノポリシロキサン (1) 2gを入れ、6時間攪拌した均一溶液中のメタノールをGCで定量し、増加したメタノールの量で求めた。これは増加したメタノールがメトキシ基の加水分解物と見なせるからである。2-メタクリロキシエトキシ基の量は、重合性オルガノポリシロキサン (1) 中の残存する2-ヒドロキシエチルメタクリレートをGCで定量し、その転化率より求めた。これらの分析結果より、重合性オルガノポリシロキサン (1) の平均組成式は、



【0072】次に、製造例1において、反応性有機珪素化合物 (R) として上記重合性オルガノポリシロキサン (1) を用い、単官能性モノマー (B) を表1に示す量に変えた以外は同様にしてポリマー (P-4) がトルエンに溶解した溶液を得た。得られたポリマー (P-4) の分析結果を表5に示した。

-製造例5~10-

製造例1において、反応性有機珪素化合物 (R)、単官

能性モノマー (B) およびラジカル重合開始剤の種類および量を表 1 および 2 に示すようにしたこと以外は製造例 1 と同様にしてポリマー (P-5) ~ (P-10) がトルエンに溶解した溶液を得た。得られたポリマー (P

-5) ~ (P-10) の分析結果を表 5 に示した。

【0073】

【表 1】

製造例番号	反応性有機珪素化合物 (R) の種類 および量	単官能性モノマー (B) の種類および量	ラジカル重合開始剤 の種類および量
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 10\text{g}$	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アビスイソプロピロニトリル 2.4g
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 10\text{g}$	メチルメタクリレート 190g	2,2'-アビスイソプロピロニトリル 2.4g
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \quad 7\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \quad 2.6\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOCH}_3 \quad 0.4\text{g} \end{array} \end{array}$	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アビスイソプロピロニトリル 2.4g
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \quad 20\text{g} \\ \\ \text{重合性オルガノシリキサン(1)} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{0.22}\text{SiO}_{1.20}(\text{OCH}_3)_{1.38} \end{array} \end{array}$	メチルメタクリレート 134g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アビスイソプロピロニトリル 2.4g
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \quad 7\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \quad 2.6\text{g} \\ \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOCH}_3 \quad 0.4\text{g} \end{array} \end{array}$	グリジメタクリレート 10g メチルメタクリレート 180g	2,2'-アビスイソプロピロニトリル 4g

【0074】

【表 2】

製造例番号	反応性有機珪素化合物 (R) の種類および量	単官能性モノマー (B) の種類および量	ラジカル重合開始剤の種類および量
6	$\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$ 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$ 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Ph}-\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$ Ph: フェニル基 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCONHCH}_2\text{CH}_2\text{COOSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$ 64g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$ 44.8g $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$ 17.2g $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiOCH}_3 \end{array}$ 2.0g	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g

【0075】—製造例11—

攪拌機、温度計、冷却管、滴下口およびN₂ ガス導入口を備えた1リットルのガラス製反応器に有機溶剤としてトルエン300gを入れ、N₂ ガスを導入しながらトルエンを110±2℃の温度に調整した。ついで、反応器中のトルエンを攪拌しながら、メチルメタクリレート261g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート39g、および、ラジカル重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル6gを混合してなる溶液を滴下口より1時間かけて滴下した。滴下後も同温度で1時間攪拌を続けた後、未反応のモノマーを重合させるためラジカル重合開始剤として1, 1'-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン0.3gを1時間おきに2回添加し、更に2時間加熱してヒドロキシル基含有ポリマー(b-1)のトルエン溶液を得た。得られたヒドロキシル基含有ポリマー(b-1)のポリスチレン換算の数平均分子量を測定したところ、14000であった。次に残存モノマーを除去するため、n-ヘキサン中に該トルエン溶液を添加し、ヒドロキシル基含有ポリマー(b-1)を沈殿させた。この沈殿を回収して新たにトルエンに溶解してn-ヘキサン中で沈殿させるという再沈精製を、残存モノマーがGC分析で検知されなくなるまで繰り返し行った後、n-ヘキサンで再沈した固体を60℃で5時間真空乾燥し、ヒドロキ

シル基含有ポリマー(b-1)を得た。該ポリマー(b-1)は1分子当たり平均13個のヒドロキシル基を有するポリマーであった。

【0076】ついで、攪拌機、温度計、冷却管を備えた200mlの四つ口フラスコに加水分解性オルガノシロキサン(a)としてテトラメトキシシラン7.6g、主骨格形成用OH含有有機ポリマー(b)としてヒドロキシル基含有ポリマー(b-1)のトルエン溶液80g、反応性有機化合物(c)としてグリシドール3.7g、トルエン30gを入れ、24時間還流下加熱した。冷却後、冷却管の代わりに蒸留塔およびそれに接続された冷却管と留出口を付け、圧力200mmHgで80℃まで2時間かけて昇温し、留出する液がなくなるまで同温度で保持し、ポリマー(P-11)がトルエンに溶解した溶液を製造した。得られたポリマー(P-11)の分析結果を表6に示した。

【0077】—製造例12—

製造例11でのヒドロキシル基含有ポリマー(b-1)の合成において、メチルメタクリレートの代わりにステアリルメタクリレート299gと2-ヒドロキシエチルメタクリレート1gを、ラジカル重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル1.5gを用いたこと以外は製造例11と同様にしてヒドロキシル基含有ポリマー(b-2)のトルエン溶液を得た。得られたヒド

ロキシル基含有ポリマー (b-2) は、数平均分子量 150000 であり、1 分子当たり平均 4 個のヒドロキシル基を有していた。

【0078】について、攪拌機、温度計、冷却管を備えた 200ml の四つ口フラスコに加水分解性オルガノシロキサン (a) としてテトラエトキシシラン 10 g、主骨格形成用 OH 含有有機ポリマー (b) としてヒドロキシル基含有ポリマー (b-2) のトルエン溶液 80 g、トルエン 30 g を入れ、24 時間還流下加熱した。冷却後、製造例 11 と同様にしてポリマー (P-12) がトルエンに溶解した溶液を得た。ついでアセトニトリルで再沈精製してポリマー (P-12) を製造した。得られたポリマー (P-12) の分析結果を表 6 に示した。

【0079】-製造例 13-

攪拌機、温度計、冷却管を備えた 200ml の四つ口フラスコに加水分解性オルガノシロキサン (a) としてテ

ラプトキシシラン 10 g、主骨格形成用 OH 含有有機ポリマー (b) としてポリエステル (東洋紡績株式会社製、商品名「バイロン-200」、数平均分子量 15000~20000、カルボキシル基 0.02~0.06 mmol/g、ヒドロキシル基 0.1~0.15 mmol/g 含有) 40 g、キシレン 70 g、強酸性陽イオン交換樹脂アンバーリスト 15 (ローム&ハース・ジャパン社製) 2 g を入れ、常圧下に 120℃ まで 2 時間かけて昇温し、留出する液 (ブタノール) がなくなるまで同温度で保持した。その後、室温まで冷却後、アンバーリスト 15 を濾別し、ポリマー (P-13) がキシレンに溶解した溶液を製造した。得られたポリマー (P-13) の分析結果を表 6 に示した。

【0080】

【表 3】

製造例番号	加水分解性オルガノシロキサン (a) の種類および量	主骨格形成用 OH 含有有機ポリマー (b) の種類および量	OH 含有反応性有機化合物 (c) の種類および量
11	テトラメトキシシラン 7.6 g	ヒドロキシル基含有ポリマー (b-1) のトルエン溶液 80 g	グリシドール 3.7 g
12	テトラエトキシシラン 10 g	ヒドロキシル基含有ポリマー (b-2) のトルエン溶液 80 g	-----
13	テトラプトキシシラン 10 g	ポリエステル「バイロン-200」(東洋紡績社製品) 40 g	-----

【0081】-比較製造例 1-

製造例 1 において、2-メタクリロキシエトキシトリメトキシシランの代わりに γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、商品名「KBM-503」) を用いたこと以外は製造例 1 と同様に行い、比較用ポリマー (P-21) がトルエンに溶解した溶液を得た。得られたポリマー (P-21) の分析結果を表 6 に示した。

【0082】-比較製造例 2-

製造例 5 において、2-メタクリロキシエトキシトリメトキシシラン、ビス- (2-メタクリロキシエトキシ) ジメトキシシラン、トリス- (2-メタクリロキシエトキシ) メトキシシランの代わりに γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、商品名「KBM-503」) 10 g を用いたこと以外は製造例 5 と同様に行い、比較用ポリマー (P-22) がトルエンに溶解した溶液を得た。得られたポリマー (P-22) の分析結果を表 6 に示した。

【0083】-比較製造例 3-

製造例 6 において、 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{OCH}_3)_3$ の代わりに γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製、商品名「KBM-503」) を用いたこと以外は製造例 6 と同様に行い、比較用ポリマー (P-23) がトルエンに溶解した溶液を得た。得られたポリマー (P-23) の分析結果を表 6 に示した。

【0084】-比較製造例 4-

製造例 1 において、2-メタクリロキシエトキシトリメトキシシランの代わりに 2-メタクリロキシエトキシトリメチルシランを用いたこと以外は製造例 1 と同様に行い、比較用ポリマー (P-24) がトルエンに溶解した溶液を得た。得られたポリマー (P-24) の分析結果を表 6 に示した。

【0085】

【表 4】

比較製造例番号	有機珪素化合物の種類および量	単官能性モノマー (B) の種類および量	ラジカル重合開始剤の種類および量
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 10\text{g}$	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.4g
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 10\text{g}$	グリジメタクリレート 10g メチルメタクリレート 180g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 4g
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \quad 64\text{g}$	メチルメタクリレート 68g スチレン 68g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 10g
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{CCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3 \end{array} \quad 10\text{g}$	メチルメタクリレート 144g ラウリルメタクリレート 46g	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 2.4g

【0086】なお、製造例および比較製造例で得られたポリマーの主鎖とSiの間のSi-O-C結合の確認、数平均分子量、1分子当たりの平均有機基(Z)、数およびR' O基数、有機溶剤への溶解性は、下記の方法により分析し評価した。結果を表5および6に示した。

【Si-O-C結合の確認】得られたポリマーをヘキサン、アセトニトリルまたはメタノール等の貧溶媒を選択して再沈精製し、ガスクロマトグラフィー(GC)および高速液体クロマトグラフィー(HPLC)分析で、残存する未反応原料が検出されなくなるまで再沈精製を繰り返した。精製したポリマーを50℃で2時間真空乾燥し、FT-IR分析、H-NMR分析およびSi-NMR分析にかけてSi-O-C結合を確認した。確認できたものを○で示した。

【数平均分子量】上記方法により再沈精製して真空乾燥したポリマーについてゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法により、ポリスチレン換算の数平均分子量を下記条件において測定した。

【0087】(試料の調製) テトラヒドロフランを溶媒として使用し、ポリマー0.1gを1gのテトラヒドロフランに溶解して試料とした。

(装置) 東ソー株式会社製の高速GPC装置HLC-8020を用いた。

【0088】(カラム) 東ソー株式会社製のG3000H、G2000HおよびGMH₁₁を用いた。

(標準ポリスチレン) 東ソー株式会社製のTSK標準ポリスチレンを用いた。

(測定条件) 測定温度40℃、流量1ml/分で測定した。

【1分子当たりの平均有機基(Z)数】上記方法により再沈精製して真空乾燥したポリマー10gをテトラヒドロフラン50gに溶解した。その際、残存しているZOHおよびR' O-HをGCおよびHPLC分析で定量した。ついで、水10gを添加して均一な溶液とし、還流下、1週間加熱(60℃)してSi原子に結合しているZOHおよびR' O基を加水分解により切断した。GCおよびHPLC分析によりZOHおよびR' O-Hを定量し、加水分解により切断したZOHおよびR' O-Hを求め、下記の式に従って1分子当たりの平均Z基数(β)および1分子当たりの平均R' O基数(γ)を定量した。

$$【0089】\beta = (W_1 / Mw_1) / (W_2 / Mn)$$

(ここで、

W₁ : 加水分解により切断して生成したZOHの量(g)

Mw₁ : ZOHの分子量

W₂ : 再沈精製したポリマーの量(g)

Mn : 再沈精製したポリマーの数平均分子量)

$$\gamma = (W_3 / Mw_3) / (W_2 / Mn)$$

(ここで、

W₃ : 加水分解により切断して生成したR' O-Hの量(g)

Mw₃ : R' O-Hの分子量

W₂ : 再沈精製したポリマーの量(g)

Mn : 再沈精製したポリマーの数平均分子量)

【有機溶剤への溶解性】上記方法により再沈精製したポリマー1gを下記の各有機溶剤100gに室温下で1時間攪拌して溶解し、東洋ろ紙株式会社製No. 2のろ紙

を用いてろ過により残渣を取り出し、残渣を50℃で2時間真空乾燥して精秤し、0.6g未満の場合は溶解しているとみなした。表中の記号は、次のとおりである。

【0090】◎…残渣が0.2g未満
○…残渣が0.2g以上、0.4g未満
△…残渣が0.4g以上、0.6g未満
×…残渣が0.6g以上

(有機溶剤)

ケトン類：アセトン

エーテル類：テトラヒドロフラン (THF)

芳香族炭化水素類：トルエン

エステル類：酢酸エチル

【0091】

【表5】

	ポリマ ーの番 号	数平均分子量	Si-O-C 結合の 確認	平均Z基数 /1分子 (β)	平均R ³ O基 数/1分子 (γ)	有機溶剤への溶解性			
						アセトン	THF	トルエン	酢酸エチル
1	P-1	22000	○	0	13	◎	◎	◎	◎
2	P-2	24000	○	0	14	◎	◎	◎	◎
3	P-3	25000	○	2	10	◎	◎	◎	◎
4	P-4	20000	○	8	60	◎	◎	◎	◎
5	P-5	13000	○	1	5	◎	◎	◎	◎
6	P-6	5300	○	0	24	◎	◎	◎	◎
7	P-7	4800	○	0	23	◎	◎	◎	◎
8	P-8	4900	○	0	28	◎	◎	◎	◎
9	P-9	4200	○	0	20	◎	◎	◎	◎
10	P-10	6500	○	4	25	◎	◎	◎	◎

製 造 例

【0092】

【表6】

	ポリマ ーの番 号	数平均分子量	Si-O-C 結合の 確認	平均Z基数 ／1分子 (β)	平均R ³ O基 数／1分子 (γ)	有機溶剤への溶解性			
						アセトン	テトラヒドロフラン	トルエン	酢酸エチル
比較例	11 P-11	15000	○	10	30	◎	◎	○	○
	12 P-12	155000	○	0	7	×	○	○	△
	13 P-13	18000	○	0	6	×	◎	×	○
実施例	1 P-21	23000	—	0	13	◎	◎	◎	◎
	2 P-22	12000	—	0	5	◎	◎	◎	◎
	3 P-23	5200	—	0	25	◎	◎	◎	◎
	4 P-24	22000	○	0	0	◎	◎	◎	◎

【0093】なお、分散剤またはカップリング剤として下記比較例で用いた「W-980」は、ビッグ・ケミー・ジャパン社製の湿潤分散剤（ポリエチレングリコール脂肪酸エステルのマレイン酸エステル）であり、また、

40

「KBM-503」は、信越化学社製シラン系カップリング剤（ γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン）である。

【0094】—実施例1—

スチレン49部、トリメチロールプロバントリメタクリレート27部、メチルメタクリレート24部、分散剤またはカップリング剤として製造例1で得られたポリマー（P-1）のトルエン溶液（ポリマー濃度：49.8%）10部を混合し、攪拌しながら、水酸化アルミニウム（昭和電工株式会社製商品名「ハイジライトH-320」平均粒径9 μ mの粉末）300部を添加したところ、添加直後から減粘効果が見られ、その時のスラリーの粘度は3.5ポイズであった。そのまま攪拌を2時間続けた後、再び粘度を測定したところ3ポイズであった。

【0095】続いて、表面がアルマイト加工され、更に、フッ素系の離型剤を塗布した2枚のA1板に8mm角の四フッ化エチレン樹脂（デュポン社の商品名「テフロン」）板を挟んでシーリング材で目止めし、その中へ上記スラリーにt-ブチルパーオクトエート0.2部を添加してよく混合したスラリーを注入した。脱泡後、70℃の恒温槽中で2時間加熱し、更に130℃で4時間加熱した。得られた注型板を日本工業規格（JIS）K-6911に従ってアイゾット衝撃値（ノッチなし）を測定したところ、3.5kg \cdot cm/cm²であった。

【0096】結果を表7に示した。

—実施例2～4—

実施例1において、分散剤またはカップリング剤の種類および量を表7に示すようにしたこと以外は同様に行った。水酸化アルミニウムを添加した直後、および、スラリーを2時間攪拌した後の粘度、注型板のアイゾット衝撃値を表7に示した。

【0097】—比較例1～4—

実施例1において、分散剤またはカップリング剤の種類および量を表7に示すようにしたこと以外は同様に行った。水酸化アルミニウムを添加した直後、および、スラリーを2時間攪拌した後の粘度、注型板のアイゾット衝撃値を表7に示した。

【0098】

【表7】

	分散剤またはカップリング剤 の種類および量	スラリーの粘度 (P)		アイゾット衝撃値 (kg・cm/cm ²)
		水酸化アルミニウム添加直後	2時間懸拌後	
実施例 1	ポリマー (P-1) の NIE 溶液 (ポリマー濃度 49.8%)	3.5	3.0	3.5
実施例 2	ポリマー (P-2) の NIE 溶液 (ポリマー濃度 48.5%)	6.4	5.0	3.3
実施例 3	ポリマー (P-3) の NIE 溶液 (ポリマー濃度 49.0%)	3.2	1.8	4.2
実施例 4	ポリマー (P-4) の NIE 溶液 (ポリマー濃度 49.2%)	2.8	2.0	4.0
比較例 1	ポリマー (P-21) の NIE 溶液 (ポリマー濃度 49.5%)	水酸化アルミニウムが凝集塊となってスラリー化できなかった。		
比較例 2	ポリマー (P-24) の NIE 溶液 (ポリマー濃度 49.4%)	水酸化アルミニウムが凝集塊となってスラリー化できなかった。		
比較例 3	W-980 *1	2.4	1.8	1.8
比較例 4	W-980 *1 KBM-503 *2	295	8.0	3.0

(注) *1: W-980 は ビック・ケミー・ジャパン社製の湿潤分散剤である。
 *2: KBM-503 は 信越化学社製のシリランカップリング剤 (γ-メタクリロキシプロピルトリ
 メトキシシラン) である。

【0099】表7にみるように、ポリマー (P) を用いることにより水酸化アルミニウムの、スチレン、トリメチロールプロパントリメタクリレートおよびメチルメタクリレート中での分散性が向上する結果、減粘効果が顕著となり、また、ポリメチルメタクリレートと水酸化アルミニウムの接着性が改良され、最終的に得られる注型板の強度が向上した。

【0100】-実施例5-

エポキシ樹脂として住友化学社製 ELA-128 (ビスフェノール A 型汎用タイプ: エポキシ価 184~194 g/当量) 100 部、分散剤またはカップリング剤として製造例 5 で得られたポリマー (P-5) 2 部、硬化剤としてジアミノジフェニルメタン 28.5 部、水酸化アルミニウム (昭和電工社製「ハイジライト H-320」

平均粒径 9 μm の粉末) 75 部を 2 時間混練した。その時のスラリーの粘度は 15 ポイズであった。続いてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムを貼り付けた 2 枚のガラス板の間に 4mm 角の四フッ化エチレン樹脂 (デュボン社の商品名「テフロン」) 板を挟み、その中へよく脱泡した上記スラリーを泡がかまないように注入し、脱泡後、85℃で 3 時間加熱し、更に 150℃で 3 時間加熱した。得られた注型板を日本工業規格 (JIS) K-6911 に従って曲げ強度を測定したところ、11.7 kgf/mm² であった。結果を表 8 に示した。

【0101】-実施例6-

実施例 5 において分散剤またはカップリング剤としてポリマー (P-5) の代わりにポリマー (P-11) を用いた以外は同様にして行った。その結果を表 8 に示し

た。

－比較例 5, 6－

実施例 5 において、分散剤またはカップリング剤の種類および量を表 8 に示すようにした以外は同様に行っ

た。その結果を表 8 に示した。

【 0 1 0 2 】

【表 8】

	分散剤またはカップリング剤の種類および量	粘度 (P)	曲げ強度 [kgf/cm ²]
実施例 5	ポリマー (P-5) のトルエン溶液 2 部 (ポリマー濃度 49.5%)	1 5	1 1. 7
実施例 6	ポリマー (P-11) のトルエン溶液 2 部 (ポリマー濃度 41.5%)	1 6	1 1. 4
比較例 5	ポリマー (P-22) のトルエン溶液 2 部 (ポリマー濃度 49.3%)	3 5	9. 2
比較例 6	γ - グリッドキシカビトリメトキシシラン 2 部	4 0	9. 9

【 0 1 0 3 】表 8 にみるように、ポリマー (P) を用いることにより、水酸化アルミニウムのエポキシ樹脂中での分散性が向上する結果、減粘効果が認められ、また、樹脂と水酸化アルミニウムの接着性が増大し、最終的に得られる注型板の強度が向上した。

－実施例 7-1－

キシレン 47. 5 g 中に分散剤として製造例 6 で得られたポリマー (P-6) のトルエン溶液 (ポリマー濃度：4.9. 6 %) 0. 1 g を溶解させ、フィラーとして炭酸カルシウム (丸尾カルシウム社製「スーパー SSS」平均粒径 3. 1 μm の粉末) 2. 5 g を添加し、更にガラスビーズ 10 g を添加してペイントシェーカーで 30 分間振とうさせた。ついで試験管に 50 ml ずつ分取し、再度振とうして室温下で静置し、沈降安定性を調べた。10 分経過後、上澄みは全く存在しなかった。結果を表 9 に示した。

【 0 1 0 4 】沈降安定性の評価基準は次のとおりである。

○：静置 10 分後、上澄みが 5 ml 未満である。

△：静置 10 分後、上澄みが 5 ml 以上、15 ml 未満であ

る。

×：静置 10 分後、上澄みが 15 ml 以上である。

－実施例 7-2～3－

実施例 7 において、炭酸カルシウムの代わりに、実施例 7-2 では酸化チタン (石原産業社製「CR-90」平均粒径 0. 3 μm の粉末) を、実施例 7-3 では Ag 粉末 (田中マッセイ社製「AY-6010」平均粒径 1～4 μm) を用いて同様に行って沈降安定性を調べた。その結果を表 9 に示した。

【 0 1 0 5 】－実施例 8～12－

実施例 7 において分散剤の種類および量を表 9 に示すようにしたこと以外は同様に行って沈降安定性を調べた。その結果を表 9 に示した。

－比較例 7～9－

実施例 7 において分散剤の種類および量を表 9 に示すようにしたこと以外は同様に行って沈降安定性を調べた。その結果を表 9 に示した。

【 0 1 0 6 】

【表 9】

	分散剤の種類および量	顔料の沈降安定性		
		炭酸カルシウム	酸化チタン	A g
実施例7	ポリマー(P-6)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.6%) 1 g	○	○	○
実施例8	ポリマー(P-7)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.5%) 1 g	○	○	△
実施例9	ポリマー(P-8)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.8%) 1 g	○	○	○
実施例10	ポリマー(P-9)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.0%) 1 g	○	○	△
実施例11	ポリマー(P-10)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 48.8%) 1 g	○	○	○
比較例7	ポリマー(P-23)のトルエン溶液 (ポリマー濃度 49.2%) 1 g	×	×	×
比較例8	γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1 g	×	×	×
比較例9	フェニルトリメトキシシラン 1 g	×	×	×

【0107】表9にみるように、ポリマー(P)を用いることにより各種フィラーのキシレン中での分散性が向上し、沈降安定性が増大した。

一実施例12-

住友化学社製の高圧法ポリエチレン(C-215)50部、フィラーとして水酸化マグネシウム(協和化学工業社製「キスマ5」、表面未処理品、平均粒径1.0 μ mの粉末)50部、分散剤またはカップリング剤としてポリマー(P-12)3部をブラベンダープラストミルで混練した。この混練物の流動性を調べるために日本工業規格(JIS)K6760に従ってメルトフローインデックスを調べたところ、3.5g/10分であった。更に、強度を調べるために、日本工業規格(JIS)K7

113に従ってテストピースを作製し、アイゾット衝撃値(ノッチあり)を調べたところ、12kg \cdot cm/cm²であった。結果を表10に示した。

【0108】-比較例10~13-

実施例12において分散剤またはカップリング剤の種類および量、フィラーの種類および量を表10に示すようにした以外は同様に行った。その結果を表10に示す。

30 なお、比較例11で用いた「キスマ5A」は、協和化学工業社製の、ステアリン酸で表面処理された水酸化マグネシウム(平均粒径0.7 μ mの粉末)である。

【0109】

【表10】

	分散剤またはカップリング剤の種類および量	フィラーの種類および量	メルトフローインデックス〔g/10分〕	アイゾット衝撃値〔kg・cm/cm ² 〕
実施例12	ポリマー(P-12) 3部	キスマ5 *1 50部	3.5	12
比較例10	-----	キスマ5 *1 50部	1.0	5
比較例11	-----	キスマ5A*2 50部	2.5	10
比較例12	ヒドロキシル基含有ポリマー(b-2) 3部	キスマ5 *1 50部	1.2	6
比較例13	-----	-----	1.4	8

(注) *1:キスマ5は、協和化学工業社製の水酸化マグネシウム(表面未処理品、平均粒径1.0 μ m)である。

*2:キスマ5Aは、協和化学工業社製の水酸化マグネシウム(表面ステアリン酸処理品、平均粒径0.7 μ m)である。

【0110】表10にみるように、ポリマー(P)を用いることにより、ポリエチレン中での水酸化マグネシウムの分散性が向上する結果、流動性が増大し、また、ポリエチレンと水酸化マグネシウムの接着性が増大し、最終的に得られる成形体の強度も向上した。

－実施例13－

酢酸エチル49gに製造例13で得られたポリマー(P-13)のキシレン溶液(ポリマー濃度:38.9%)1gを溶解した溶液をガラス板上にスピンコーター(3000rpm、5秒)でコーティングし、100℃で加熱乾燥し、ガラス板の表面処理を行った(膜厚0.2 μ m)。ついで、表面処理したガラス板上にポリエステル(東洋紡績株式会社製、商品名「パイロン-200」)10gを酢酸エチル40gに溶解した溶液をスピンコーター(2000rpm、5秒)でコーティングし、100℃で加熱乾燥して塗膜(膜厚3.0 μ m)を形成した。該塗膜のガラス板に対する密着性を求めるため、日本工業規格(JIS)K-5450に従って基準目試験を行ったところ、100/100であった。

【0111】－比較例14－

実施例13においてガラス板を表面処理しなかったこと以外は同様にしてポリエステルの塗膜を作製して密着性を調べたところ、30/100であった。

－実施例14－

アクリルウレタン塗料(株式会社日本触媒製「アロタン2060」、樹脂固形分60%)に分散剤またはカップリング剤として製造例10で得られたポリマー(P-10)のトルエン溶液(ポリマー濃度:49.5%)を樹脂固形分に対して4%添加し、白色顔料として酸化チタン(石原産業社製「R-95」平均粒径0.3 μ mの

粉末)を樹脂固形分に対して41%添加してペイントシェーカーでガラスビーズとともに30分間混合して白塗料を調製した。

【0112】一方、顔料として酸化チタンの代わりに酸化鉄(チタン工業社製「マビコイエローLLXLO」)を樹脂固形分に対して20%用いた以外は同様にして着色塗料を調製した。白塗料と着色塗料を8:2の重量比で混合し、ブリキ板上に流し塗りし、流し塗り面と半乾きの時に指でこすった所との色差を測定し(塗布した膜を塗布した直後(この時には顔料がよく混合されているので色分かれがない。)と半乾き(この時には顔料の分散が悪ければどちらかの顔料の沈降が速く、色分かれとなる。)の時の色差を測定し)、色分かれについて調べたところ、 ΔL (白さの程度)は0.12であり、 ΔE (黄味の程度)0.10であり、ほとんど色分かれがなかった。

【0113】一方、同じように混合した塗料に、硬化剤としてスミジュールN(住友化学工業社製のヘキサメチレンジイソシアネートの三量体、NCO基16.5%含有)を樹脂固形分に対して37%添加して未処理の鋼板上にフィルムアプリーケーターでコーティングした。未乾燥での膜厚は76 μ mであった。ついで、室温下10時間乾燥した後、更に80℃で1時間加熱して塗膜を作製した。得られた塗膜は、ザラツキがなく、また、塗膜の密着性は100/100であり、鉛筆硬度は3Hであった。

【0114】－比較例15、16－

実施例14において、分散剤またはカップリング剤の種類を表11に示すようにしたこと以外は同様にして行った。その結果を表11に示した。

【0115】

【表11】

	分散剤または カップリング 剤の種類	色分かれ ($\Delta L /$ ΔE)	塗膜のザ ラツキ	基板と塗膜の密 着性	塗膜の鉛筆硬度
実施例 14	ポリマー(P-10)の トルエン溶液 (ポリマー濃度 49.5%)	0.12/ 0.10	なし	100/100	3H
比較例 15	ポリマー(P-23)の トルエン溶液 (ポリマー濃度 49.2%)	0.53/ -0.22	あり	90/100	2H
比較例 16	———	0.54/ -0.28	あり	0/100	F

【0116】表11にみるように、ポリマー(P)を用いることにより顔料の分散性が向上する。この結果、色分かれが防止され、かつ、得られる塗膜のザラツキがなくなると共に、塗膜と基板との密着性や塗膜の表面硬度が向上した。

【0117】

【発明の効果】この発明の無機素材の表面改質方法によれば、無機素材の有機媒体に対する濡れ、分散性または接着性を向上させることができる。このため、この発明の方法は、ゴム成形材料、プラスチック成形材料、塗料などの分野において有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

C 01 C 3/16

C 04 B 41/83

C 08 F 230/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

MNU

7242-4J

(72) 発明者 上野 恒正

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒中央研究所内